

**N°d'ordre : 08/2008-M/CH**  
**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**HOUARI BOUMEDIENNE**  
**FACULTE DE CHIMIE**



## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**  
En **CHIMIE**

**Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : M<sup>elle</sup> **OUAGAGUI WARDA**

### Sujet

**LES PROPRIETES D'ECHANGE IONIQUE DANS LES  
OXYDES A ELEMENT DE TRANSITION**

Soutenu le 10/11/2008, devant le jury composé de :

Mr. A .ADDOUN	Professeur (U.S.T.H.B)	Président.
Mme. R. NEDJAR	Maître de conférences (U.S.T.H.B)	Directeur de thèse.
Mme. M.HAMADENE	Professeur (U.S.T.H.B)	Examinatrice.
Mr. A. AFIR	Maître de conférences (U.S.T.H.B)	Examineur.
Mme. Y.GABES	Maître de conférences (U.S.T.H.B)	Examinatrice.

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des « Sciences des Matériaux » de la faculté de chimie à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene.*

*Je tiens donc, en premier lieu, à remercier Mme REBBAH Houria, directrice du Laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et m'avoir permis de mener ce travail à son terme.*

*Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Madame R. NEDJAR Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, pour avoir assurée la direction de ce travail et pour me faire part de son expérience. Je tiens à lui remercier pour son aide constant et pour la grande patience avec laquelle elle a suivi ce travail jusqu'à son achèvement.*

*Je remercie Monsieur A. Addoun professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance et de juger ce travail.*

*Je prie également Madame M. Hamadene professeur à l'U.S.T.H.B, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Madame Y. Gabes maître de conférences à l'U.S.T.H.B et Monsieur A. Afir maître de conférences à l'U.S.T.H.B, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.*

*J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée à caractériser les composés élaborés : Mr Layachi, Mr Mendil de la Division des Milieux Ionisés de C.D.T.A de Baba Hacène, Monsieur A. Djadoun de la faculté des Sciences de la Terre (U.S.T.H.B) et Monsieur S. Abaidia de la Faculté des Sciences de l'Ingénieurs de l'Université de Boumerdès pour les analyses par diffraction des rayons X, Mr Salmi et Mr Sahad du centre de recherche nucléaire d'Alger pour les observations en microscopie électronique à balayage.*

*Je remercie également Mr Magnouche et Mr Benaouicha du centre de recherche nucléaire de Draria (CRND) pour les analyses thermodynamiques.*

*Que Madame A. Boukhabza maître de conférences à l'U.S.T.H.B, trouve ici l'expression de mes remerciements pour les encouragements et les conseils précieux qu'elle m'a prodigués.*

*J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire des sciences des matériaux; Mr D. Mezaoui et son équipe de recherche ; Mr A. Taheni ainsi que tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Je n'oublierai pas le soutien de Melle Nadia Belmokhtar qui m'a aidée à finaliser ce travail. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*Qu'il me soit permis d'adresser mes vifs remerciements à tous mes camarades de l'institut de chimie, pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur. Particulièrement Nabila, Hafsa, Lamia et Houria, pour leur sympathie, le soutien qu'elles m'ont témoigné dans les moments difficiles et surtout leurs amitiés.*

*Enfin, c'est pour une large part, grâce à mes parents que je peux aujourd'hui présenter ce travail. Ils m'ont toujours soutenue et encouragée pendant toutes ces années d'études. Je les en remercie infiniment.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail en gage de ma profonde gratitude :*

*A mes très chers parents*

*A mes frères et sœurs.*

*A mes amies*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Warda*

# ***SOMMAIRE***

# Sommaire

Liste des tableaux.....	1
Liste des figures.....	2
Introduction générale.....	3

## **Chapitre I : Rappels structuraux et quelques propriétés des oxydes de niobium**

I-1- Rappels structuraux.....	5
I-1-1- La structure de $\text{KNb}_3\text{O}_8$ .....	5
I-1-2- La structure de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .....	8
I-2- Les propriétés chimiques des oxydes de niobium.....	10

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

II-1- Méthodes de synthèses.....	12
II-1-1- Synthèse directe.....	12
II-1-2- Synthèse par chimie douce.....	12
II-2- Méthodes d'analyses.....	13
II-2-1- Analyses radiocristallographiques.....	13
II-2-2- Analyses chimiques.....	15
II-2-2-1- Spectroscopie par absorption atomique.....	15
II-2-2-2- Microscopie électronique à balayage.....	15
II-2-3- Analyses thermiques.....	16
II-2-3-1- Analyse thermogravimétrique.....	16
II-2-3-2- Analyse thermique différentielle.....	16
II-2-4- Mesures de densité.....	17

## **Chapitre III : Propriétés d'échange ionique partiel dans le niobate $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$**

III-1- Synthèse de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ .....	19
III-2- Echange cationique partiel dans le composé $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ .....	21
III-2-1- Synthèse des oxydes $\text{Ag}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .....	21
III-2-2- Caractérisation.....	22
III-2-2-1- Analyse chimique.....	22
III-2-2-2- Etude thermique.....	22
III-2-2-3- Etude radiocristallographique.....	27
III-2-2-4- Mesure de densité par pycnométrie.....	31
Conclusion.....	35

## **Chapitre IV : Etude de composé lamellaire $K_4Nb_6O_{17}$**

IV-1- Synthèse et caractérisation de $K_4Nb_6O_{17}$ .....	36
IV-1-1- Synthèse de $K_4Nb_6O_{17}$ .....	36
IV-1-2- Caractéristiques cristallographiques .....	36
IV-2- Les propriétés d'échange cationique dans le composé $K_4Nb_6O_{17}$ .....	38
IV-2-1- Mode opératoire.....	38
IV-2-2- Caractérisation .....	38
IV-2-2-1- Analyse chimique .....	38
IV-2-2-2- Analyse thermique .....	40
IV-2-2-3- Analyse radiocristallographique .....	41
IV-2-2-4- Mesure de densité par pycnométrie .....	44
Conclusion .....	46
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>49</b>
<b>Annexe</b> .....	<b>52</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

# Introduction générale

Le développement de la nouvelle technologie est justifié par la synthèse et la mise au point de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés intéressantes pour leurs applications. Parmi les classes de matériaux massifs, les oxydes ternaires constituent un domaine de recherche très actif et ont maintenant des applications croissantes grâce aux propriétés physiques et chimiques que leur confèrent leurs structures.

Parmi les oxydes ternaires des éléments de transition, ceux du titane et du niobium offrent une très grande richesse structurale allant des structures octaédriques en cages jusqu'aux oxydes lamellaires, en passant par les structures à tunnels et à tunnels entrecroisés.

Notre intérêt s'est porté sur les oxydes ternaires à charpente octaédrique de type lamellaire tels que le triniobate de potassium  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et l'hexaniobate de potassium  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , l'intérêt de ces oxydes réside dans leurs charpentes structurales caractérisées par des feuillettes à l'intérieur desquels les espèces chimiques, ions ou molécules peuvent s'échanger facilement.

Ces structures sont caractérisées par une grande souplesse leur permettant d'accueillir des cations de taille et de natures chimiques différentes, dans les espaces interlamellaires. Ces propriétés d'intercalation et de desintercalation font de ces oxydes des matériaux potentiels pour le stockage de l'énergie électrique.

Les oxydes métalliques à structure lamellaire de formule  $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$  (A : alcalin) et (M : Ti ou Nb) présentent de nombreuses propriétés : échange ionique, intercalation, conduction ionique, et bien d'autres propriétés physiques et chimiques telles que la photocatalyse, la photoluminescence et l'activité électrochimique.

Dans le but d'élargir la famille des niobates, nous nous sommes principalement intéressés à la synthèse par chimie douce et à la caractérisation de nouveaux composés lamellaires. Ces derniers présentent un intérêt pratique considérable dans le domaine des matériaux.

Le mémoire se décompose en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre (I), nous présentons un rappel bibliographique des structures et des propriétés des oxydes lamellaires à base de niobium.

Le deuxième chapitre (II) vise à décrire les techniques expérimentales et les différentes méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation.

Le chapitre (III) est consacré à l'étude des propriétés d'échange cationique partiel dans le composé lamellaire  $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ .

Dans le dernier chapitre (IV), nous nous sommes fixés comme objectif la synthèse et la caractérisation de l'hexaniobate de potassium  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . Cette partie révèle une nouvelle procédure de préparation et aborde l'étude des propriétés d'échange cationique de l'oxyde  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale.

# *CHAPITRE I*

## *RAPPELS STRUCTURAUX ET QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES OXYDES LAMELLAIRES*

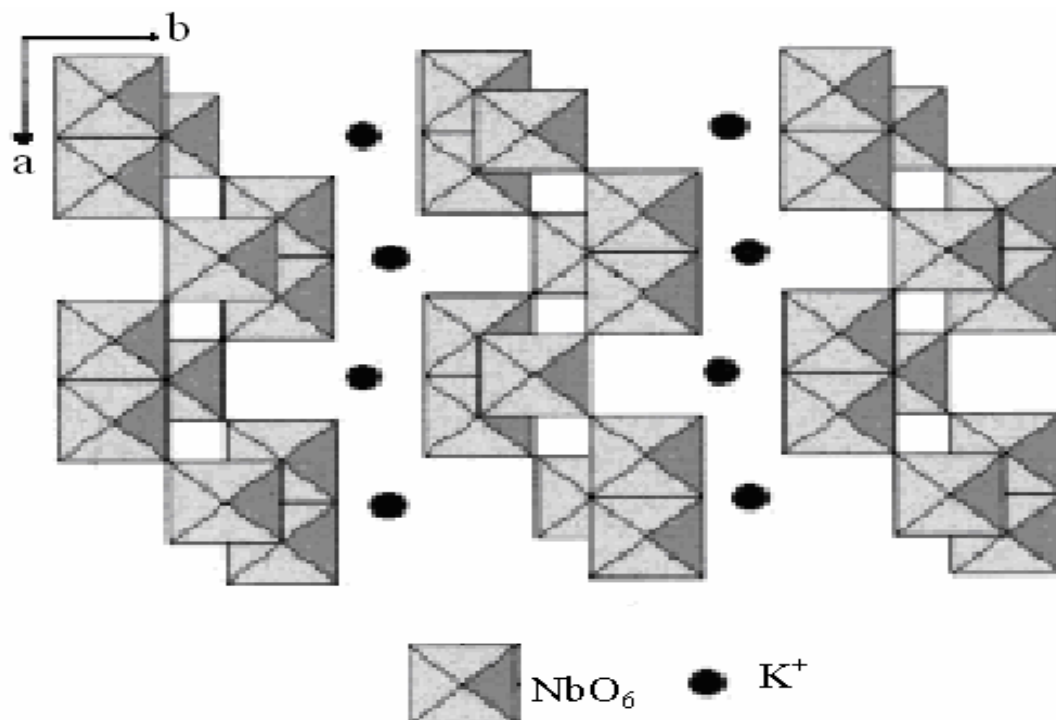
## I-1-Rappels structuraux

L'étude du diagramme  $K_2CO_3-Nb_2O_5$ , [1] a montré l'existence de deux composés lamellaires : le triniobate  $KNb_3O_8$  présentant une nouvelle structure qui ne semble apparentée à aucun composé connu, et l'hexaniobate  $K_4Nb_6O_{17}$  qui appartient à la famille  $A_4Nb_6O_{17}.nH_2O$  dont la structure est déjà connue et s'apparente à celle des titanoniobates.

Dans le cadre d'une recherche de nouveaux enchaînements d'octaèdres  $NbO_6$ , M. Gasperin et ses collaborateurs ont résolu, sur monocristal, la structure de ces oxydes dont les propriétés physiques étaient déjà étudiées par Nassau ; Shiever et Bernstein [2].

### I-1-1- La structure de $KNb_3O_8$

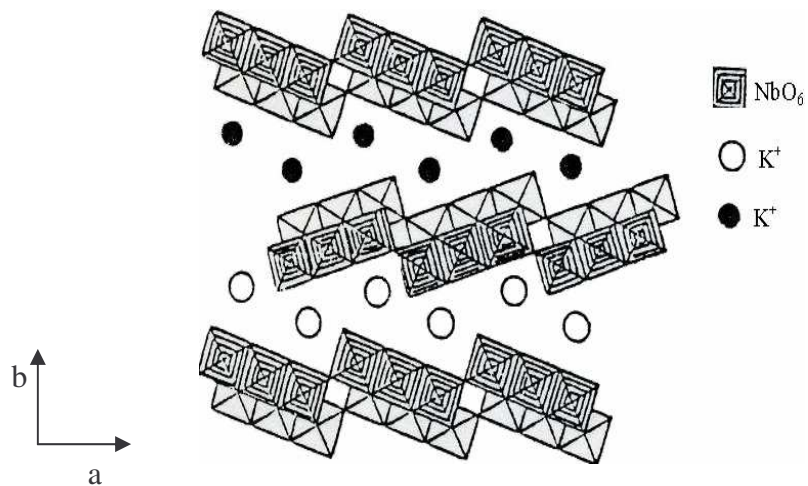
Le composé  $KNb_3O_8$  cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace **Amam** [3], Leur structure peut être décrite par un enchaînement d'octaèdres  $NbO_6$  où alternent deux octaèdres joints par une arête et un octaèdre lié par deux sommets opposés formant un ruban, au-dessus et en dessous de ce ruban, s'imbrique un autre ruban d'octaèdres, lié au premier par les arêtes. L'association de ces rubans constitue des feuillets  $(Nb_3O_8)^-$  entre lesquels se logent les ions de potassium pour assurer la cohésion de la structure. La maille contient deux feuillets, distants de  $b/2$ , se déduisant l'un de l'autre par un plan de glissement **a**.



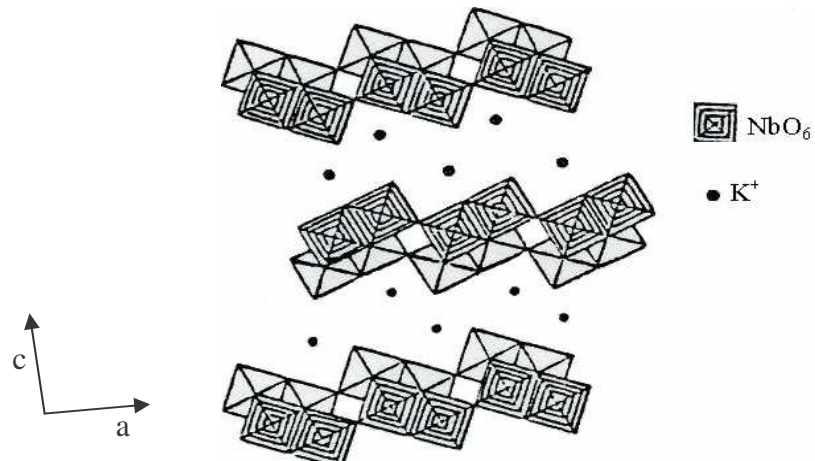
**Figure I-1:** Projection schématique de KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Le composé KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> possède donc une structure lamellaire, constituée des blocs d'octaèdres, qui ont une disposition différente de celles rencontrées précédemment dans les titanates [4] et les titanoniobates [5].

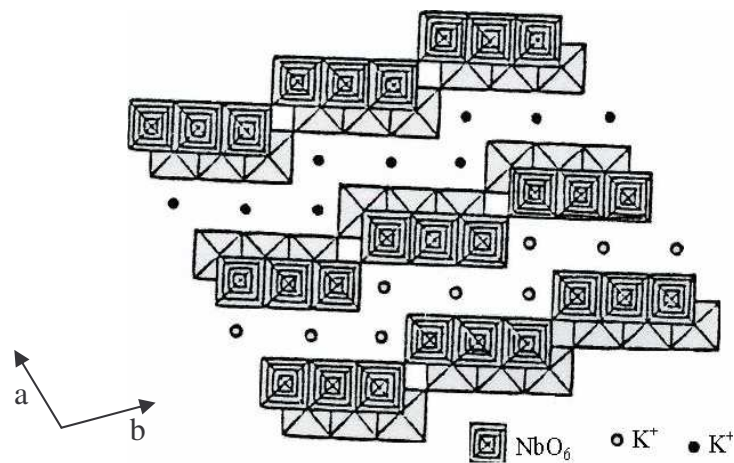
Les figures suivantes représentent les différents arrangements des feuillets de quelques titanoniobates.



**Figure I-2:** Structure idéalisée de l'oxyde lamellaire  $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$



**Figure I-3:** Structure idéalisée de l'oxyde  $\text{KTiNbO}_5$ .



**Figure I-4:** Structure idéalisée de l'oxyde  $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ .

### I-1-2- La structure de $K_4Nb_6O_{17}$

La famille des niobates de formule générale  $A_4Nb_6O_{17.n}H_2O$  a été largement étudiée en raison de leur intérêt dans le domaine de la cristallographie. Elle a été isolée pour les alcalins (A) suivants : potassium, césium, et rubidium.

Les composés obtenus cristallisent dans une maille orthorhombique avec les groupes spatiaux  $P2_1nb$  [6] ou  $P2_122$  [7] avec comme paramètres  $a = 7.83 \text{ \AA}$ ;  $b = 33.21 \text{ \AA}$ ;  $c = 6.46 \text{ \AA}$  pour l'anhydre et  $a = 7.78 \text{ \AA}$ ;  $b = 37.60 \text{ \AA}$ ;  $c = 6.46 \text{ \AA}$  pour l'hexaniobate trihydraté. Leur structure est caractérisée par une charpente lamellaire constituée de couches d'octaèdres  $NbO_6$ . Les feuilletts sont construits à partir de chaînons de  $2 \times 2$  octaèdres joints par les arêtes (Fig. I-5) ; ces chaînons sont reliés entre eux par mise en commun d'un sommet des octaèdres extrêmes formant ainsi un ruban en zig-zag [8].

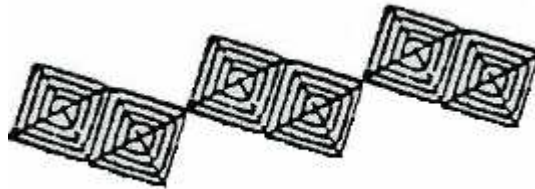


Figure I-5-a: Association des octaèdres

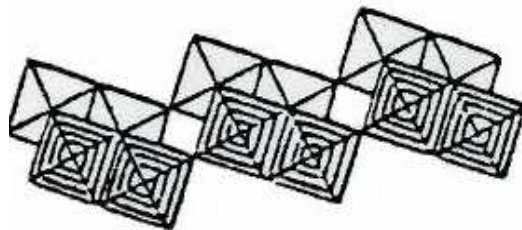
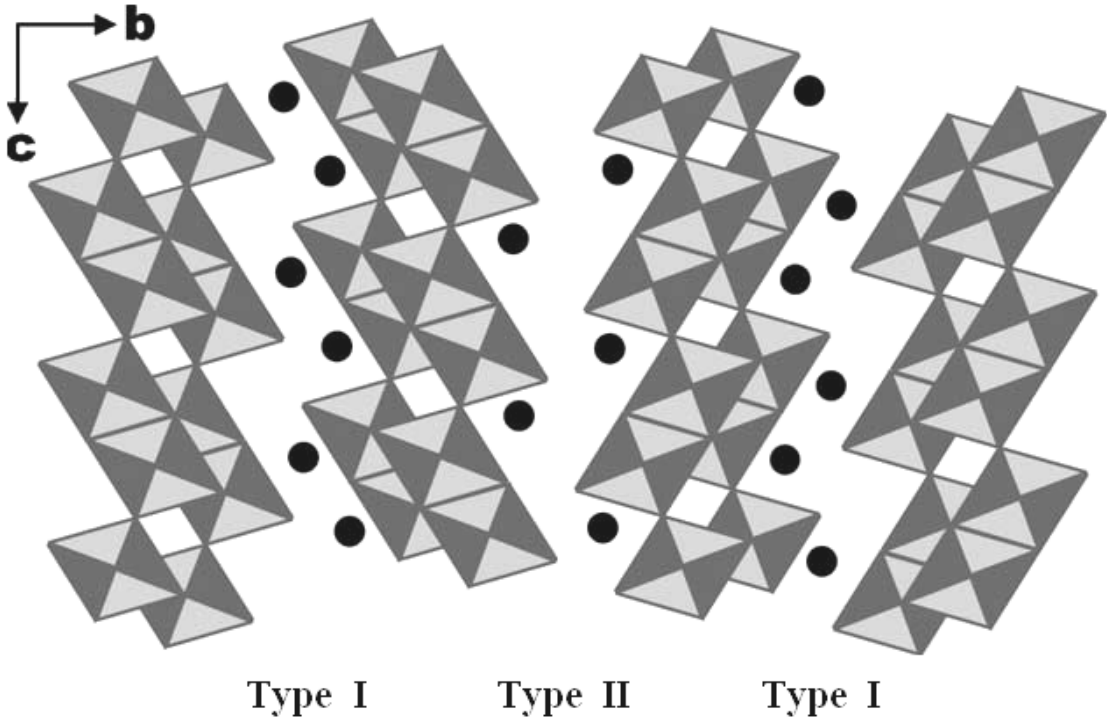


Figure I-5-b : Formation des couches

L'association de ces rubans constitue un feuillet  $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$ . La maille en contient quatre, distants de  $b/4$ . Ces feuillets sont caractérisés par deux types de couches de propriétés cristallographiques différentes [9-10]. Les atomes de potassium sont intercalés entre ces feuillets et assurent la cohésion de la structure.



**Figure I-6:** Projection de la structure dans le plan (100).

## **I-2- Les propriétés chimiques des oxydes de niobium**

A l'heure actuelle, les niobates lamellaires sont extrêmement recherchés, ils sont utilisés dans plusieurs types de réaction, telles que les :

- Réactions d'échange ionique [11-20].
- Réactions d'intercalation [21-26].
- Réactions photocatalytiques [27-32].
- Réactions photoluminescence [33-35].

Les propriétés d'échange ionique de ces matériaux ont été étudiées par plusieurs chercheurs [11-20]. Des travaux antérieurs ont prouvé que les oxydes lamellaires sont de bons échangeurs cationiques [36-40], leurs propriétés d'échange révèlent la possibilité d'accueillir entre ces feuillets des ions de taille différentes sans destruction de la structure ; conduisant à de nouveaux matériaux qui ne peuvent être synthétisés de façon directe en raison de leur faible stabilité.

D'autre part, ces composés peuvent être combinés avec des molécules organiques ou inorganiques tels que les amines [41-43] et les complexes [44]. Ils sont utilisés comme absorbants des polluants organiques en utilisant leurs espaces interlamellaires. Dernièrement, certaines études ont montré que ces composés jouent un rôle essentiel dans l'immobilisation des protéines dans leur structure [45].

Les oxydes à base de niobium sont extrêmement recherchés et occupent actuellement une classe particulière dans le domaine de la photocatalyse; leurs propriétés photocatalytiques ont été étudiées par plusieurs auteurs dans les réactions de:

- Décomposition de l'eau et production d'hydrogène [46-48].
- Dégradation des polluants organiques dans les eaux usées [49-50].
- Photo-réduction des nitrates en présence de méthanol [51].
- Absorption de phénol dissous dans l'eau [52].

Certains auteurs ont suggéré que les niobates lamellaires sont des semi-conducteurs très efficaces en photocatalyse [53-55]. Des résultats acquis au cours de cette dernière décennie ont montré que la forme protonique de l'hexaniobate de potassium est très active dans la production d'hydrogène [56]. Certains auteurs ont montré que la modification de la surface de ce niobate modifie radicalement les propriétés photocatalytiques de cet oxyde. Cependant, il est utilisé comme additif aux catalyseurs industriels ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ) pour la production d'hydrogène.

En fait, l'intérêt porté sur les oxydes de niobium ne se limite pas seulement à leurs propriétés photocatalytiques, d'échange ionique et d'intercalation car des études récentes ont montré que ces composés présentent des applications croissantes dans le domaine de la photoluminescence [57-61] et peuvent avoir de remarquables propriétés photoélectrochimiques [62-64].

Ces matériaux présentent également de vastes applications en optique non linéaire et en électro-optique (exemple les oxydes de potassium  $\text{KNbO}_3$  et de lithium  $\text{LiNbO}_3$  [65]).

## *CHAPITRE II*

# *TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des méthodes de préparation des oxydes et les différentes techniques que nous avons utilisées pour la détermination des caractéristiques des composés synthétisés.

## **II-1- Méthodes de synthèse**

### **II-1-1- Synthèse directe**

La synthèse du produit de départ  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  [3] a été réalisée par réaction à l'état solide d'un mélange stœchiométrique constitué d'oxyde de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et des nitrates ou des carbonates de potassium ( $\text{KNO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_2$ ). Après avoir intimement broyé le mélange en mortier d'agate, le produit est placé dans un creuset en platine, chauffé à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 heures et porté à  $900^\circ\text{C}$  pendant 3 heures pour vérifier la décomposition totale des nitrates ou des carbonates de potassium.

Les produits subissent plusieurs broyages après chaque traitement thermique, les pertes de masse sont soigneusement contrôlées durant la synthèse et correspondent bien aux valeurs théoriquement calculées.

### **II-1-2- Synthèse par chimie douce**

Cette méthode se révèle être une voie privilégiée pour la préparation des phases instables, inaccessibles par synthèse directe. Elle est basée sur les propriétés d'échange et d'intercalation.

La synthèse par chimie douce consiste à mettre le composé en poudre en suspension dans une solution aqueuse appropriée. Dans notre cas, la solution aqueuse retenue est une solution acide, susceptible de conduire à un oxyde protonique anhydre ou hydraté.

## **II-2- Méthodes d'analyse**

### **II-2-1- Analyse radiocristallographique**

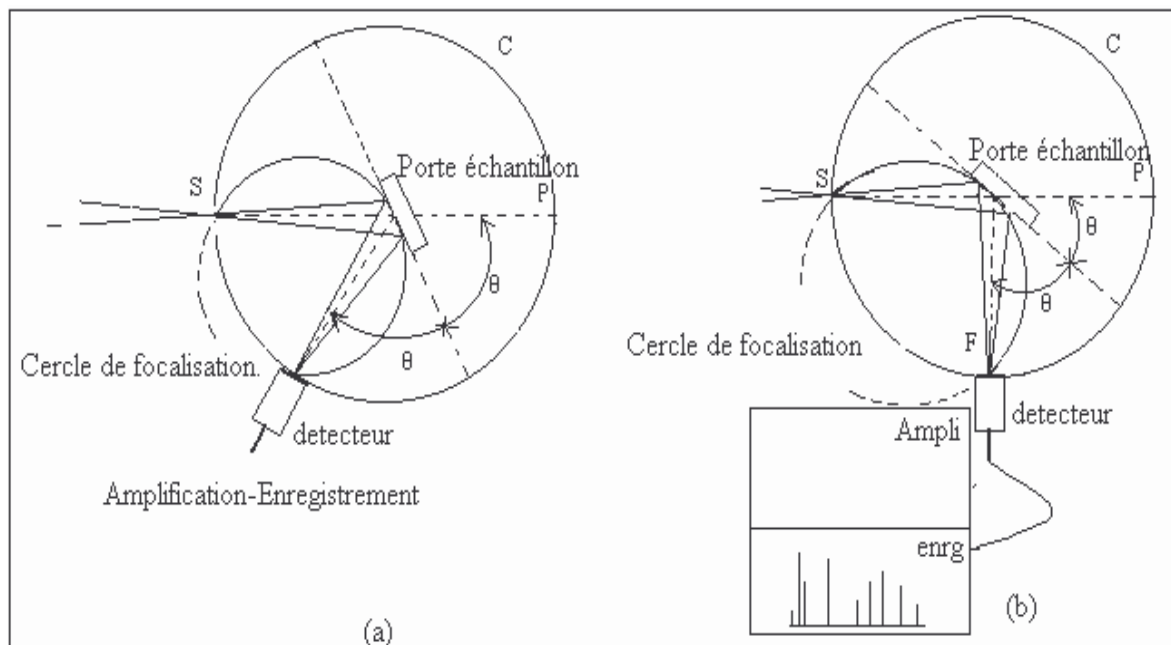
La diffraction des rayons X est une technique analytique non destructive pour l'identification [66] et la détermination quantitative des composés cristallins, appelés « phases », présents dans les échantillons solides et les poudres. L'identification est obtenue par isotypie à l'aide d'une recherche automatique sur la banque de données PDF (Powder Diffraction File), en comparant le diffractogramme de rayons X d'un échantillon de composition inconnue avec ceux de matériaux de référence.

Dans le cas d'une isotypie, une étude isotypique du composé dont on connaît la structure (réseau, mode, paramètres etc...) est réalisée ; les informations rassemblées dans ce cas sur un diagramme de poudre sont suffisantes pour la caractérisation de celle-ci.

L'exploitation des résultats (indexation des raies du spectre de diffraction et affinement des paramètres cristallins) a été faite grâce à un programme approprié Celref [67].

L'étude radiocristallographique des composés synthétisés a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatique « Philips », comprenant essentiellement un générateur de haute tension PW 1730, un goniomètre vertical PW 1050 et une baie de mesure à microprocesseur PW 1710. L'ensemble est piloté par PC avec un logiciel d'exploitation.

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à envoyer une radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  sur des atomes qui deviennent des sources de rayonnement diffracté. L'intensité des raies et l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) sont directement enregistrés. Les valeurs mesurées sont caractéristiques d'une espèce cristalline bien définie. A l'aide des fiches A.S.T.M (American Society for Testing Materials) on peut identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon.



**Figure II-1 :** Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre.

## **II-2-2- Analyses chimiques**

### ***II-2-2-1- Spectroscopie par absorption atomique***

Les produits obtenus par voie directe et par échange d'ions, sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique, les analyses sont effectuées sur le filtrat et sur la poudre après dissolution de cette dernière par attaque d'un mélange d'acide « HF et HNO<sub>3</sub> » concentrés, nos analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 2380 muni d'une lampe à cathode creuse à argent. Dans un souci de minimiser les effets de matrice et d'interférence, les solutions étalon sont soigneusement préparées en tenant compte de tous les éléments présents dans la substance afin de constituer des matrices semblables et de mieux apprécier les résultats.

### ***II-2-2-2- Microscope électronique à balayage***

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Les phases obtenues sont analysées qualitativement pour vérifier la présence des éléments utilisés dans la synthèse ; cette analyse est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) : l'échantillon, soumis à un faisceau d'électrons, donne naissance à un rayonnement X, constitué d'un fond continu et de pics caractéristiques des éléments présents.

L'observation des cristaux au MEB permet de vérifier l'homogénéité de la préparation, de mettre en évidence certaines caractéristiques telles que : présence de feuilletts, défauts de surface, plan de clivage etc ...

### **II-2-3- Analyse thermique**

L'analyse thermique permet d'étudier, en fonction du temps ou de la température, le comportement thermique de tout matériau, minéral ou organique, subissant des modifications de composition ou de structure, quand celui-ci est soumis à un régime en température, sous atmosphère contrôlée.

Les méthodes thermiques utilisées sont :

#### ***II-2-3-1- L'analyse thermogravimétrique***

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation etc...)

#### ***II-2-3-2- Analyse thermique différentielle***

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon, en mesurant la différence de température entre l'échantillon et la référence thermiquement inerte, et renseigne sur la transformation énergétique de la matière.

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles ont été réalisées au moyen d'un analyseur Setaram TG-DTA 96-18. Les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisés ont été fixées selon le programme à 5 ou 10°C/mn. La poudre, de masse connue, est placée dans un creuset en aluminium( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sur l'un des supports de la canne de mesure, un creuset vide occupe l'autre place. Deux thermocouples placés au contact des creusets mesurent les variations de température entre le creuset contenant l'échantillon et le creuset qui sert de référence. Ces analyses ont été réalisées sous un flux d'air reconstitué.

### **II-2-4- Mesure de densité**

Les mesures de densité se font par pycnométrie dans le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ). Environ un gramme de l'échantillon est suffisant pour réaliser la mesure sur poudre ; le produit est finement broyé avant d'être placé dans le pycnomètre avec le composé  $\text{CCl}_4$ . Un dégazage d'environ une heure est nécessaire pour une bonne précision de la mesure.

Le principe de cette méthode est de mesurer à température ambiante de  $25^\circ\text{C}$ , la masse volumique d'un produit solide. La valeur de cette dernière en  $\text{g}/\text{cm}^3$  est égale à la densité.

$$\rho = \frac{m_s}{V}$$

Cette mesure s'effectue en deux étapes :

1<sup>ère</sup> étape :

Elle consiste à prendre des pesées du pycnomètre rempli de solvant à des intervalles de temps réguliers (30 secondes) pendant quelques minutes, afin de déterminer la densité de ce dernier ( $\text{CCl}_4$ ).

2<sup>ème</sup> étape :

La même opération est effectuée avec le pycnomètre contenant le solide de masse connue et le solvant.

La densité expérimentale  $d$  du solide est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{m_s d'}{m_1 - m_2 + m_s}$$

$m_1$  : masse du solvant.

$m_2$  : masse du solvant et du solide.

$m_s$  : masse du solide.

$d'$  : densité du solvant ( $\text{CCl}_4$ ) ;  $d'=1,59$ .

La densité théorique  $d_{th}$  est donnée par la formule :

$$d_{th} = \frac{M Z}{N V}$$

$M$  : masse molaire du composé solide.

$Z$  : nombre de motif par maille.

$N$  : nombre d'Avogadro.

$V$  : volume de la maille.

## *CHAPITRE III*

# *LES PROPRIETES D'ECHANGE CATIONIQUE PARTIEL DANS LE COMPOSE LAMELLAIRE $H_3ONb_3O_8$*

Les propriétés d'échange cationique en milieu acide de l'oxyde  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  ont été étudiées par R.NEDJAR [68]. Cependant l'étude de cette propriété est indispensable pour la suite de notre travail.

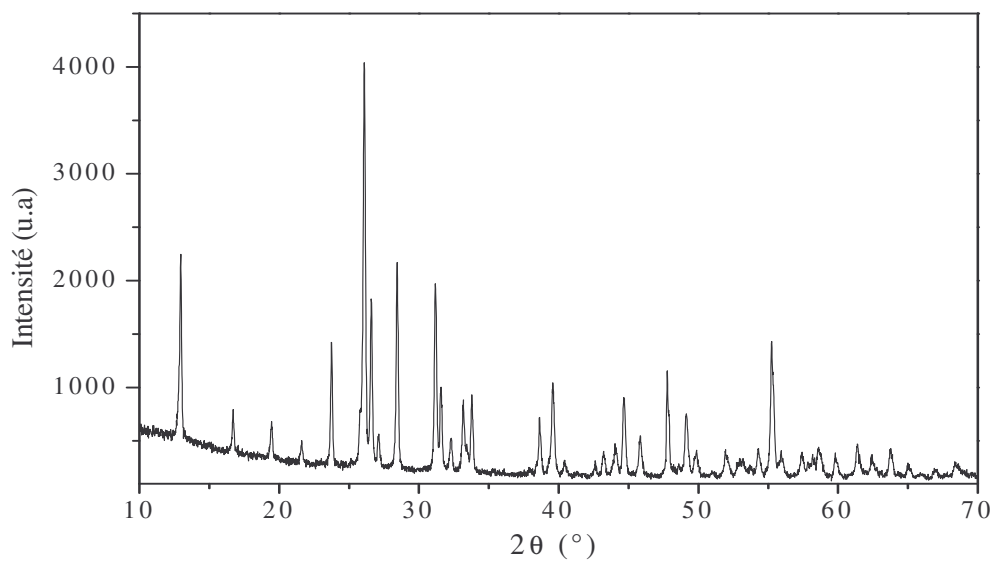
### III-1-Synthèse de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$

Le composé de départ,  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  dont la synthèse a été décrite précédemment, est mis en suspension dans une solution d'acide nitrique concentré. Afin de favoriser l'échange, environ 1g de produit est traité par 100 ml d'acide; le contact solide-liquide est effectué par l'agitation du mélange pendant 30 min, et laissé à température ambiante pendant 3 jours ; la séparation de la phase solide s'effectue par filtration, elle est ensuite lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le produit est séché à température ambiante puis soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

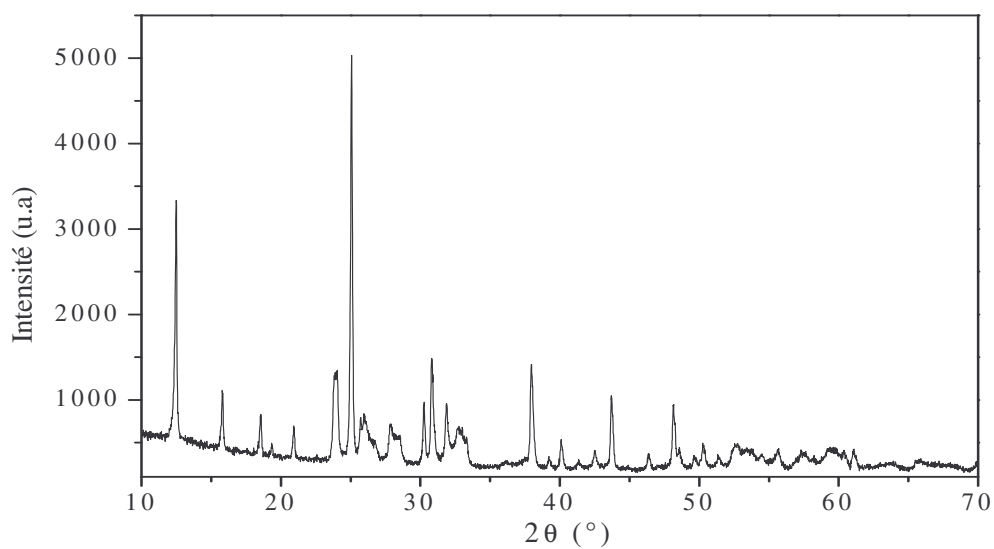
Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche ; le diffractogramme (Fig. III-2) de ce composé a été indexé par isotypie avec l'oxyde de départ  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  (Fig. III-1) dans une maille orthorhombique avec les paramètres **a** et **c** très voisins de ceux du précurseur  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ . Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III-1** : Caractéristiques cristallographiques

Composition	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d<sub>th</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>d<sub>exp</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )
$\text{KNb}_3\text{O}_8$	8.903	21.160	3.799	4.14	4.10
$\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	9.173	22.470	3.743	3.66	3.63



**Figure III-1 :** Diagramme de diffraction X de composé  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-2 :** Diagramme de diffraction X de l'oxyde  $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ .

## III-2- Echange cationique partiel dans le composé $H_3ONb_3O_8$

### III-2-1-Synthèse des oxydes $Ag_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8$

Les composés  $Ag_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8$  ont été préparés par action d'une solution de nitrate d'argent de concentration connue (0.1N), dans les différentes proportions ( $x=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  et  $1$ ) sur l'acide niobique  $H_3ONb_3O_8$  préparé précédemment; le contact solide-liquide nécessaire à la réaction d'échange est favorisé par un chauffage à reflux pendant toute la durée de réaction.

La réaction d'échange peut s'écrire :



Les produits de la réaction sont filtrés puis lavés à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage ; les produits solides récupérés sont ensuite séchés à température ambiante.

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires des échanges partiel et total, des ions  $H^+$  par  $Ag^+$ , entrepris en chimie douce.

**Tableau III-2:** Conditions d'échange

$m_{H_3O Nb_3O_8}$	$[AgNO_3]$	$n_{Ag^+}$ (moles)	Temps et température de réaction	
1g	0.1N	$5,87.10^{-4}$	3 jours à froid	3 jours à reflux
1g	0.1N	$11,74.10^{-3}$	3 jours à froid	3 jours à reflux
1g	0.1N	$17,62.10^{-3}$	3 jours à froid	3 jours à reflux
1g	0.1N	excès	3 jours à froid	3 jours à reflux

### III-2-2-Caractérisation :

### III-2-2-1-Analyse physico- chimique :

L'analyse par microscope électronique à balayage (figures III-3, III-4 et III-4) permet de confirmer la présence de tous les éléments utilisé dans la synthèse ; particulièrement la présence d'argent dans le poudre.

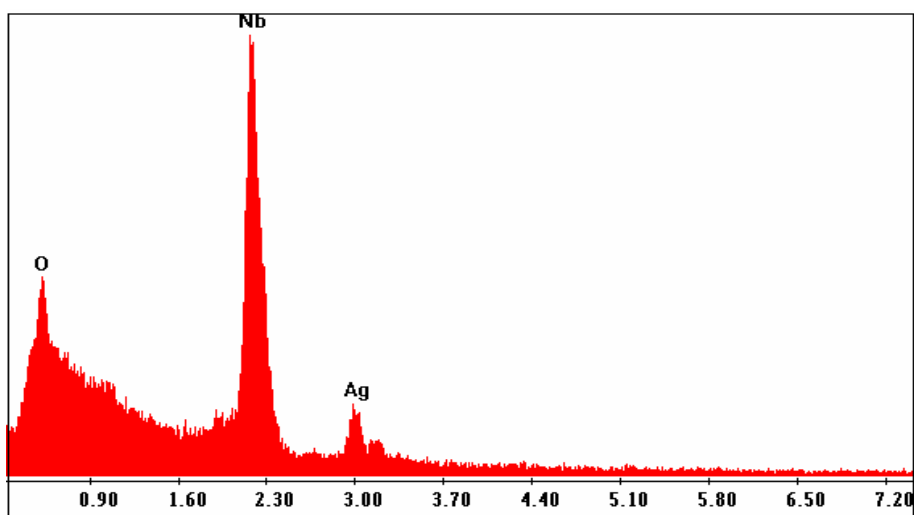


Figure III-3: MEB du composé  $\text{Ag}_{0.25}(\text{H}_3\text{O})_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_8$

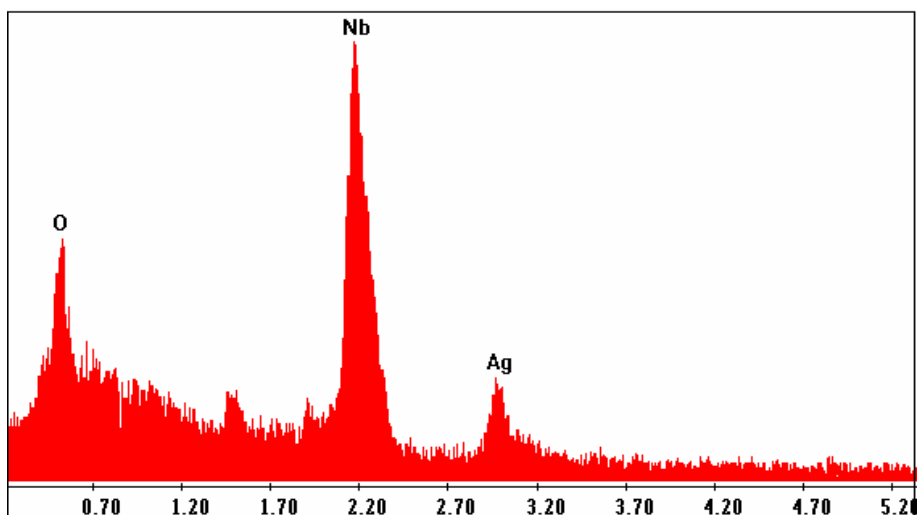
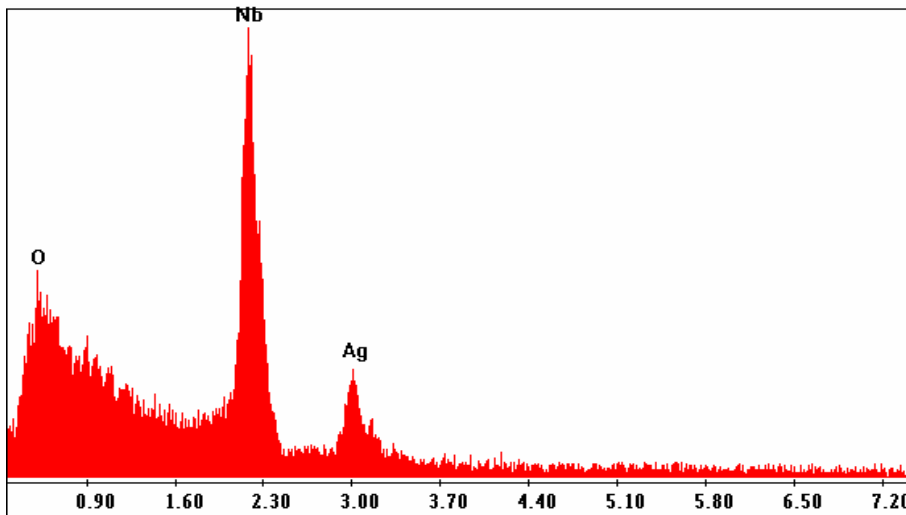


Figure III-4: MEB du composé  $\text{Ag}_{0.50}(\text{H}_3\text{O})_{0.50}\text{Nb}_3\text{O}_8$



*Figure III-5: MEB du composé  $\text{Ag}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Nb}_3\text{O}_8$*

Cette analyse à caractère semi-quantitative n'est pas déterminante et nécessite d'être complétée par des études thermiques et radiocristallographiques.

#### ***III-2-2-2- Etude thermique :***

L'étude de la stabilité thermique a été effectuée par analyse thermique gravimétrique et thermique différentielle (Voir chapitre II).

L'allure des courbes thermogravimétriques des phases obtenues fait apparaître lors de l'élévation de la température, deux étapes de décomposition avec un comportement très comparable pour les composés préparés.

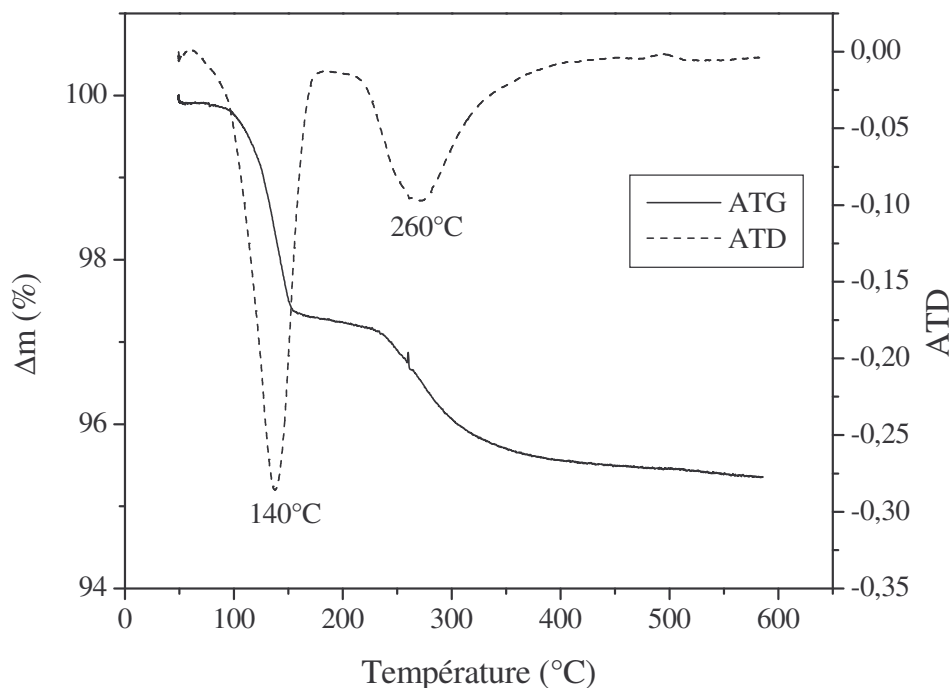
- **Le niobate  $\text{Ag}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$**

L'examen de la courbe ATG (Fig III-6) montre que la décomposition thermique de l'oxyde  $\text{Ag}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$  se fait en deux étapes :

La première étape correspond à la perte d'environ 0,75 molécule d'eau de l'oxyde  $\text{Ag}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ , sans destruction de la structure en feuillets pour donner  $\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ . Cette première décomposition apparaît à une température relativement basse ; entre 40°C et 180°C, elle est confirmée par un pic endothermique à 140°C sur la courbe ATD.

Dans la seconde étape, nous observons la décomposition de  $\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ , cette transformation qui correspond au départ des protons est en accord avec le pic endothermique observé sur la courbe ATD à 260°C.

On peut résumer cette décomposition de la façon suivante :



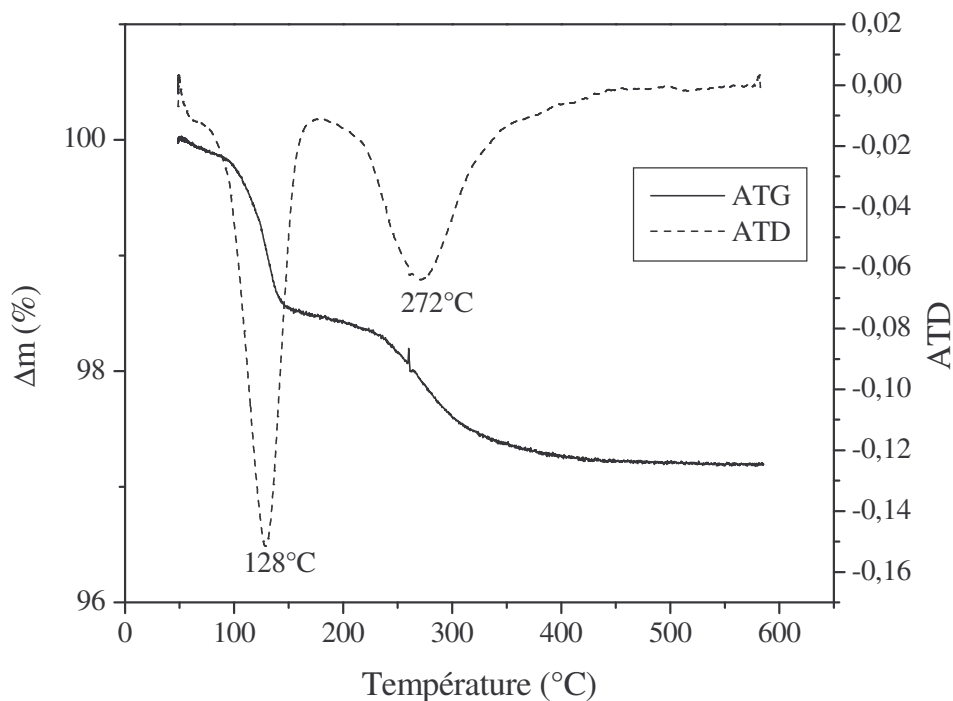
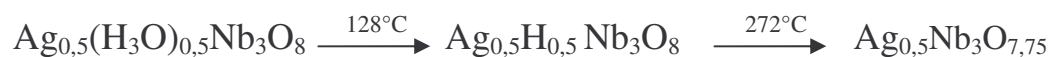
**Figure III-6:** Courbe ATG-ATD de  $\text{Ag}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .

- **Le niobate  $\text{Ag}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$**

Le comportement thermique de  $\text{Ag}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$  est similaire à celui de  $\text{Ag}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ , la perte des molécules d'eau s'effectue entre 40°C et 450°C avec un palier bien distinct entre 100°C et 240°C attribué à l'anhydre  $\text{Ag}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ , la courbe ATD montre un pic à 128°C correspond à la première décomposition de l'oxyde  $\text{Ag}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .

La deuxième perte de masse est observée entre 240°C et 450°C ; cette deuxième phase de décomposition peut être attribuée au départ du proton sous forme de molécules d'eau; elle est marquée sur la courbe ATD (Fig. III-7) par un pic endothermique qui pointe à 272°C.

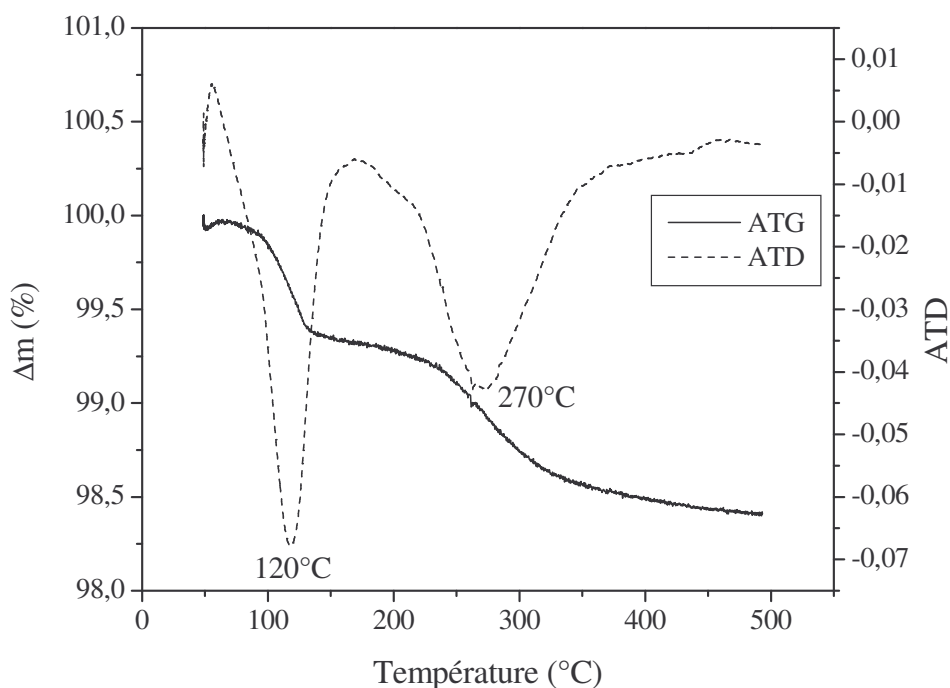
La décomposition thermique de oxyde  $\text{Ag}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$  peut se résumer selon la réaction :



**Figure III-7** : Courbe ATD-ATG de  $\text{Ag}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .

- **Le niobate  $\text{Ag}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{Nb}_3\text{O}_8$**

L'examen de la courbe ATD (Fig. III-8) de l'oxyde  $\text{Ag}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{Nb}_3\text{O}_8$  présente un pic endothermique dont le maximum se situe à  $120^\circ\text{C}$  ; ce pic correspond sur la courbe ATG au départ d'environ 0.25 molécule d'eau conduisant à la formation de l'anhydre  $\text{Ag}_{0,75}\text{H}_{0,25}\text{Nb}_3\text{O}_8$ . Le nouveau composé obtenu est stable jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ , température à laquelle il commence à se décomposer. Cette transformation, qui est associée au départ de deuxième type de molécules d'eau, se traduit par un pic endothermique sur la courbe ATD dont le maxima est à  $270^\circ\text{C}$ . Nous pouvons donc résumer la décomposition thermique de cet oxyde comme suit :



**Figure III-8** : Courbe ATG-ATD de  $\text{Ag}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .

Les pertes de masse obtenues par thermolyse et au four sont en accord avec les valeurs théoriques rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III-3:** Pertes de masse théoriques et expérimentales.

Composition	$\Delta m$ % théorique	$\Delta m$ % A T G	$\Delta m$ % à 900°C	
			Composés synthétisés à T° ambiante	Composés synthétisés à reflux
$Ag_{0.25}(H_3O)_{0.75} Nb_3O_8$	4,56	4,61	4,90	4,59
$Ag_{0.50}(H_3O)_{0.50} Nb_3O_8$	2,88	2,82	4,02	3,60
$Ag_{0.75}(H_3O)_{0.25} Nb_3O_8$	1,37	1,70	2,43	1,87

Les résultats du tableau indiquent que l'échange des ions  $H_3O^+$  par les ions  $Ag^+$  se fait difficilement à température ambiante, donc le chauffage à reflux est nécessaire pour la réaction d'échange de l'argent.

### III-2-2-3- Etude radiocristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre confirme l'isotypie des produits obtenus après échange avec le composé de départ  $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ .

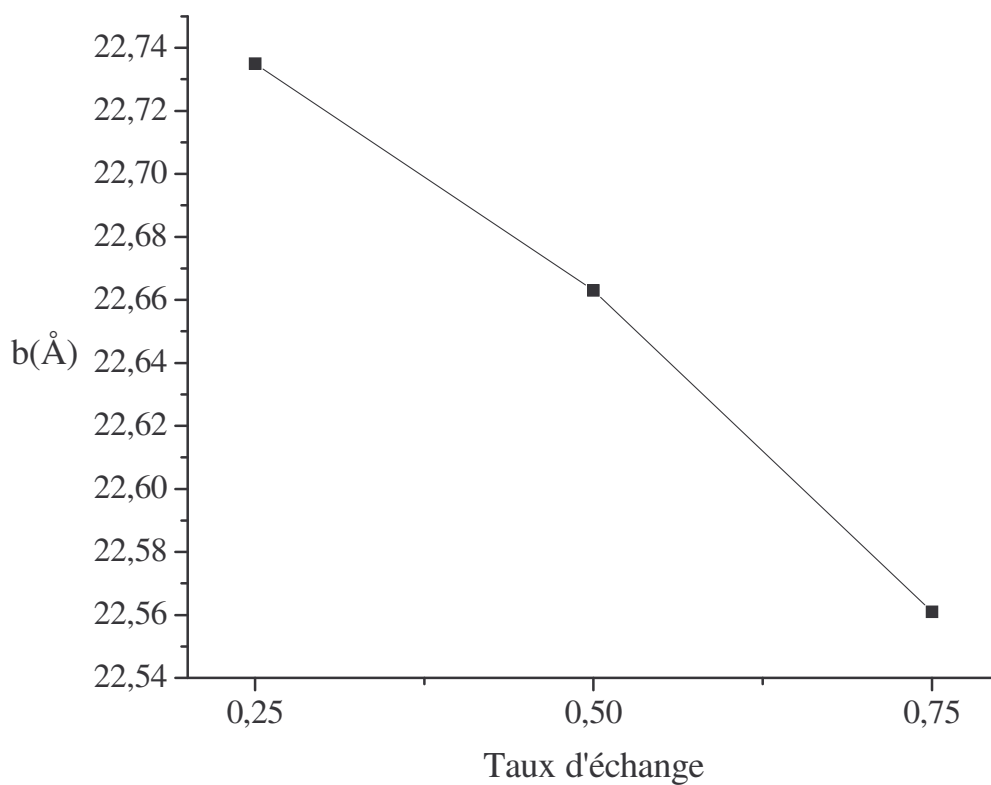
L'indexation des phases synthétisées a permis de déterminer les paramètres cristallins et leurs affinements ont conduit aux résultats regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-4:** Caractéristiques cristallographiques

Compositions	a( Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	G S	R
$\text{Ag}_{0.25}(\text{H}_3\text{O})_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_8$	9,155	22,735	3,698	769,784	Amam	0,04
$\text{Ag}_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	9,144	22,663	3,692	765,303	Amam	0,03
$\text{Ag}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Nb}_3\text{O}_8$	9,171	22,561	3,707	767,281	Amam	0,05
$\text{AgNb}_3\text{O}_8$	8,76	20,26	3,78	670,86	Pmnm	0,05

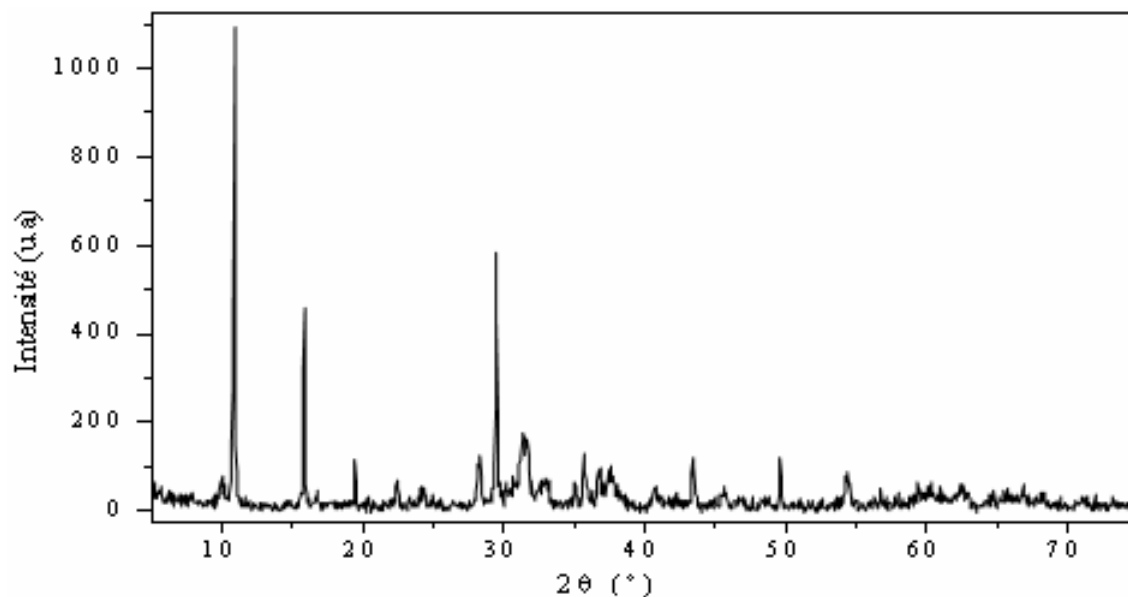
R : facteur de fiabilité.

L'examen du tableau III-4 indique, que les composés obtenus présentent des paramètres tout à fait comparables à ceux du précurseur ; en effet, on remarque que l'échange des ions  $(\text{H}_3\text{O})^+$  par les ions  $\text{Ag}^+$  s'accompagne d'une diminution du paramètre **b** qui caractérise la distance entre les feuillets (Fig. III-6). Cette évolution est en accord avec la taille des ions  $\text{Ag}^+$  inférieure à celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

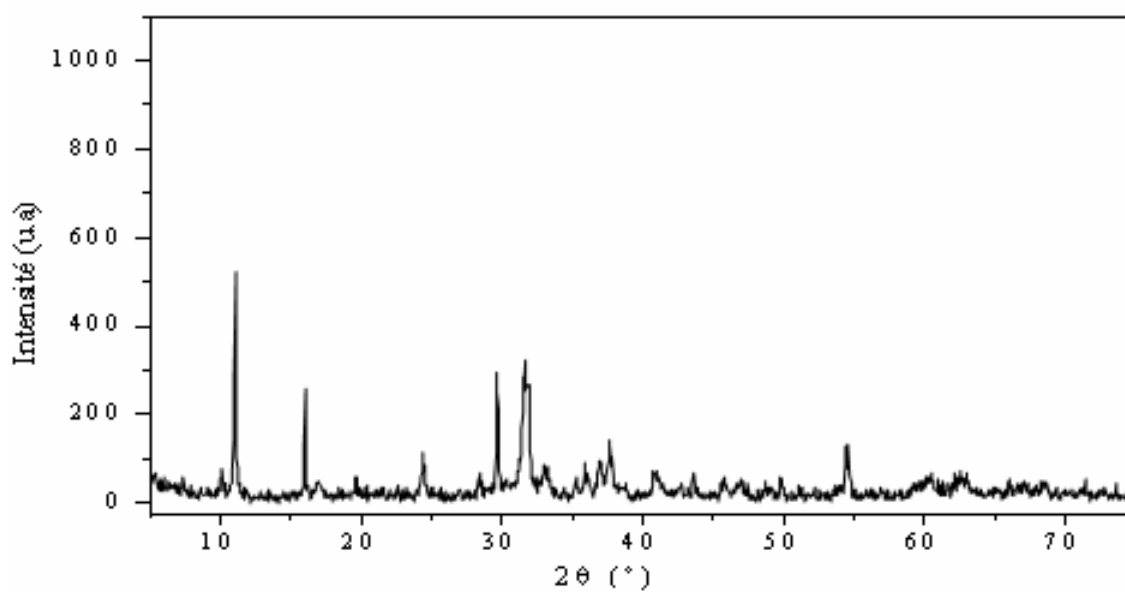


**Figure III-9** : Evolution du paramètre **b** en fonction du taux d'échange.

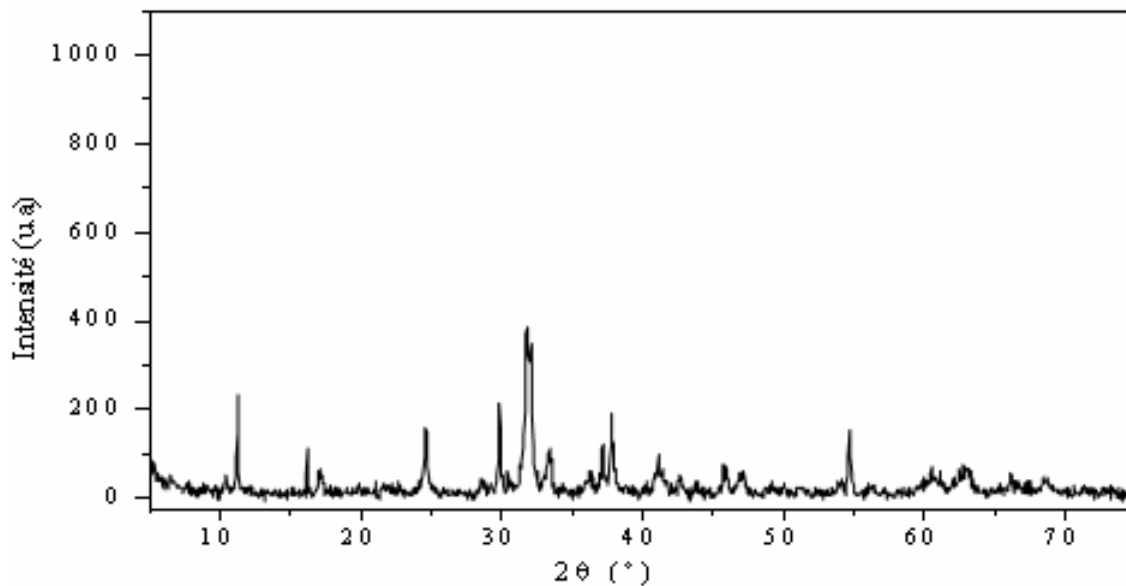
Les diffractogrammes (figures III-10, III-11, III-12 et III-13), ainsi que les données relatives aux échanges de  $\text{H}_3\text{O}^+$  par  $\text{Ag}^+$  (Annexe tableaux A1, A2, A3 et A4), montrent une diminution importante des intensités des pics de diffraction en relation avec l'évolution du paramètre **b** introduite par le taux d'échange de l'argent.



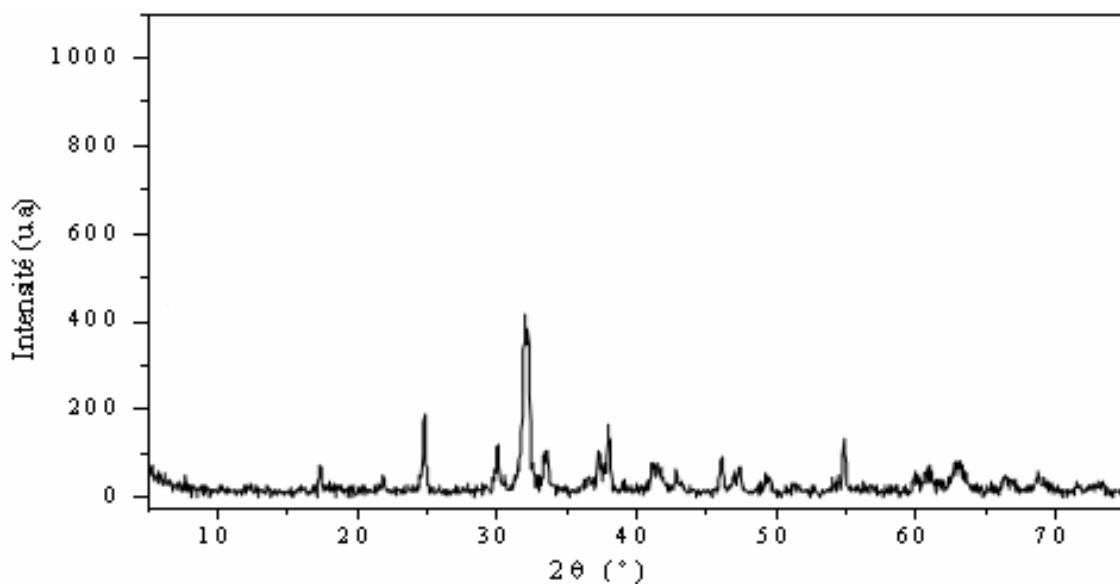
**Figure III-10:** Diffractogramme de  $\text{Ag}_{0.25}(\text{H}_3\text{O})_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-11:** Diffractogramme de  $\text{Ag}_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-12:** Diffractogramme de  $\text{Ag}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-13:** Diffractogramme de  $\text{AgNb}_3\text{O}_8$ .

### III-2-2-4-Mesures de densité par pycnométrie

La mesure de la densité a été effectuée par pycnométrie (Voir chapitre II), le tableau ci-dessous regroupe les densités calculées et mesurées des phases synthétisées (dédites des courbes III-14 ; III-15 ; III-16 et III-17).

**Tableau III-5 :** Mesures de densité par pycnomètre

Compositions	Densité calculée ( $d_{cal}$ )	Densité mesurée ( $d_{mes}$ )	$\Delta d$	$\Delta d/d$	Z
$Ag_{0.25}(H_3O)_{0.75}Nb_3O_8$	3,86	3,85	0,01	0,002	4
$Ag_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8$	4,07	4,04	0,03	0,007	4
$Ag_{0.75}(H_3O)_{0.25}Nb_3O_8$	4,27	4,25	0,02	0,004	4
$AgNb_3O_8$	5,08	5,02	0,06	0,0118	4

Les densités obtenues par pycnométrie sont en bon accord avec les valeurs théoriques, calculées sur la base de quatre motifs par maille, par la relation suivante :

$$d = \frac{M Z}{N V}$$

M : masse molaire.

Z : Nombre d'atome par maille élémentaire.

V : volume de la maille.

$N$  : Nombre d'Avogadro.

La densité mesurée par pycnométrie est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{m_s d'}{m_1(0) - m_2(0) + m_s}$$

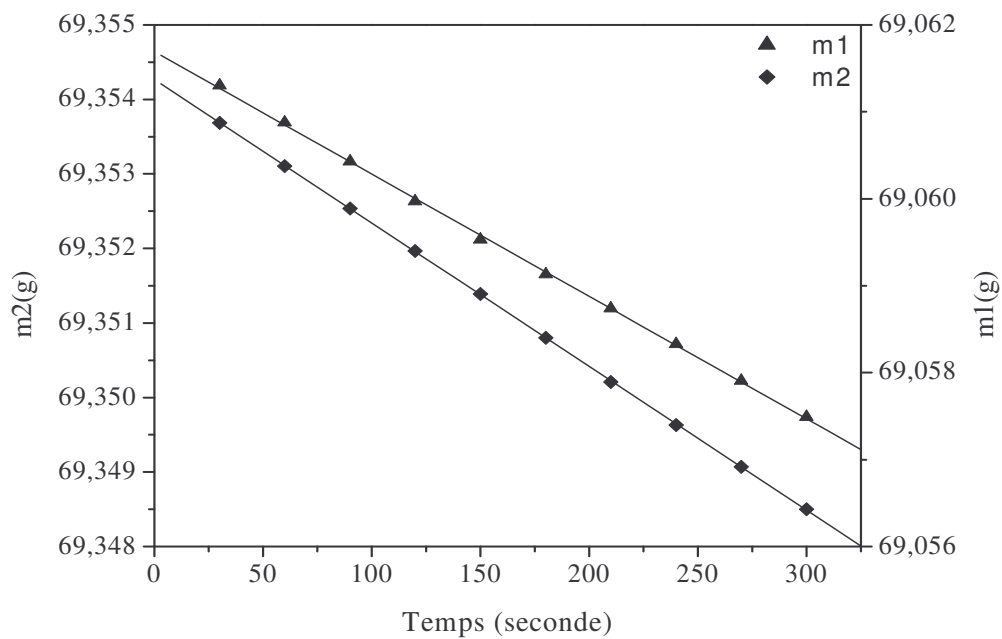
$m_1(0)$  : masse du solvant pour t égal à zéro ( t : temps en seconde ).

$m_2(0)$ : masse du solvant + solide pour t égal à zéro ( t : temps en seconde).

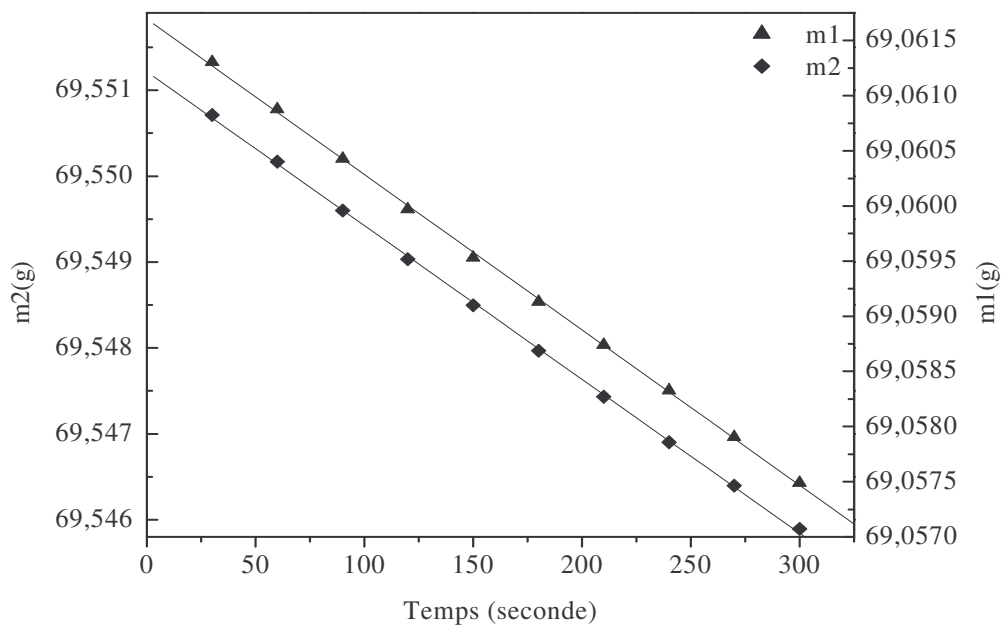
$m_s(0)$  : masse du solide.

$d'$  : densité du solvant ( $CCl_4$ ) ;  $d' = 1,59$ .

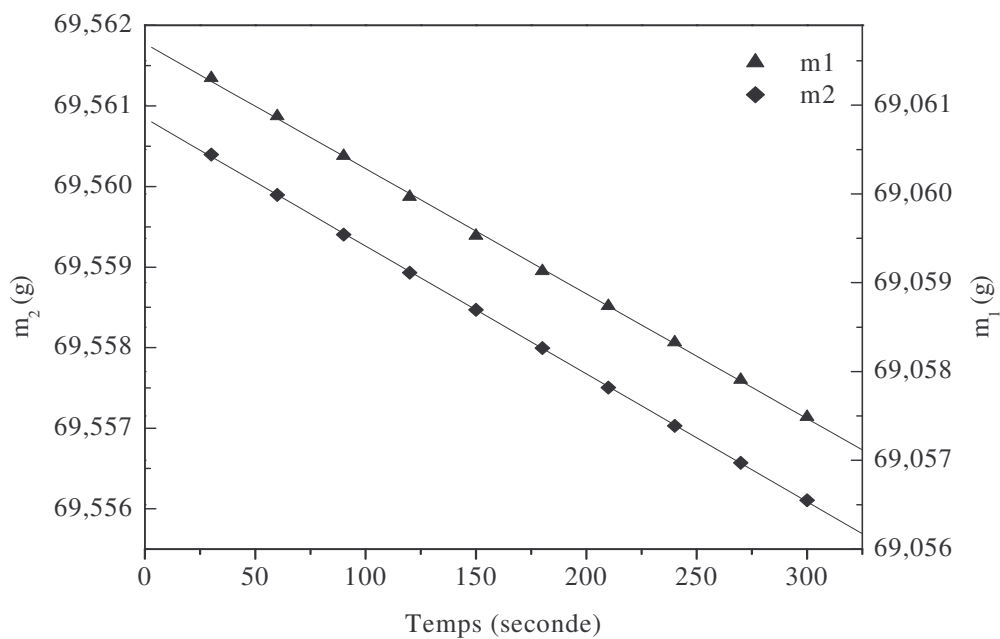
Les masses  $m_1$  et  $m_2$  au temps t égal à zéro sont déterminées par extrapolation à partir des courbes des figures III-11, III-12, III-13 et III-14 ; qui représentent les masses obtenues en fonction du temps.



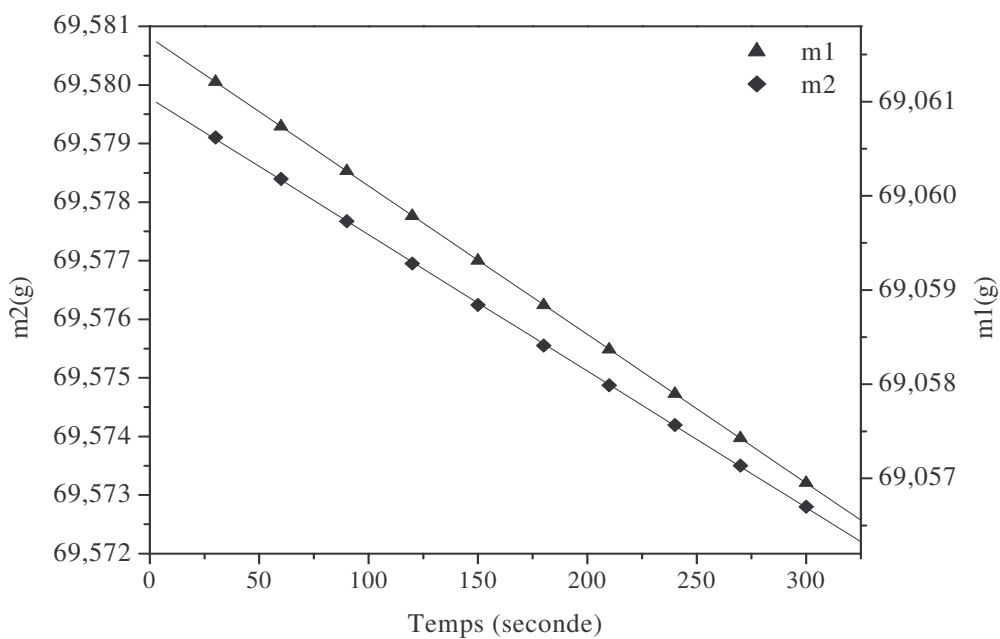
**Figure III-14** : Mesure de densité de  $\text{Ag}_{0.25}(\text{H}_3\text{O})_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-15** : Mesure de densité de  $\text{Ag}_{0.50}(\text{H}_3\text{O})_{0.50}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-16:** Mesure de densité de  $\text{Ag}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .



**Figure III-17:** Mesure de densité de  $\text{AgNb}_3\text{O}_8$ .

## Conclusion :

L'étude des propriétés d'échange ionique partiel dans l'oxyde lamellaire  $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$  a permis de mettre en évidence une nouvelle série de composés protoniques  $\text{Ag}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$ .

L'étude radiocristallographique des composés préparés, révèle la conservation de la structure en feuillet avec cependant une légère évolution du paramètre **b** de la maille orthorhombique.

Le comportement thermique des oxydes  $\text{Ag}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  se rapproche des composés  $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  et  $\text{K}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  préparés dernièrement au sein de notre laboratoire [42]. La déshydratation se fait en deux étapes sans destruction de la structure, conduisant à la formation des oxydes anhydres  $\text{A}_x\text{H}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  (A = K, Na et Ag) [69-70].

Nous concluons donc que la stabilité thermique des oxydes lamellaires de formule  $\text{A}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  (avec A représente un élément alcalin) dépend à la fois de la taille et de la nature de l'ion échangé.

*CHAPITRE IV*

*ETUDE DU COMPOSE  
LAMELLAIRE  $K_4Nb_6O_{17}$*

L'étude des matériaux s'articule essentiellement autour de leur synthèse et de leur caractérisation dans le but d'améliorer leurs propriétés spécifiques éventuelles. Dans ce but nous avons synthétisé l'oxyde lamellaire  $K_4Nb_6O_{17}$  par la méthode directe, en utilisant une nouvelle procédure de préparation.

#### **IV-1- Synthèse et caractérisation de $K_4Nb_6O_{17}$**

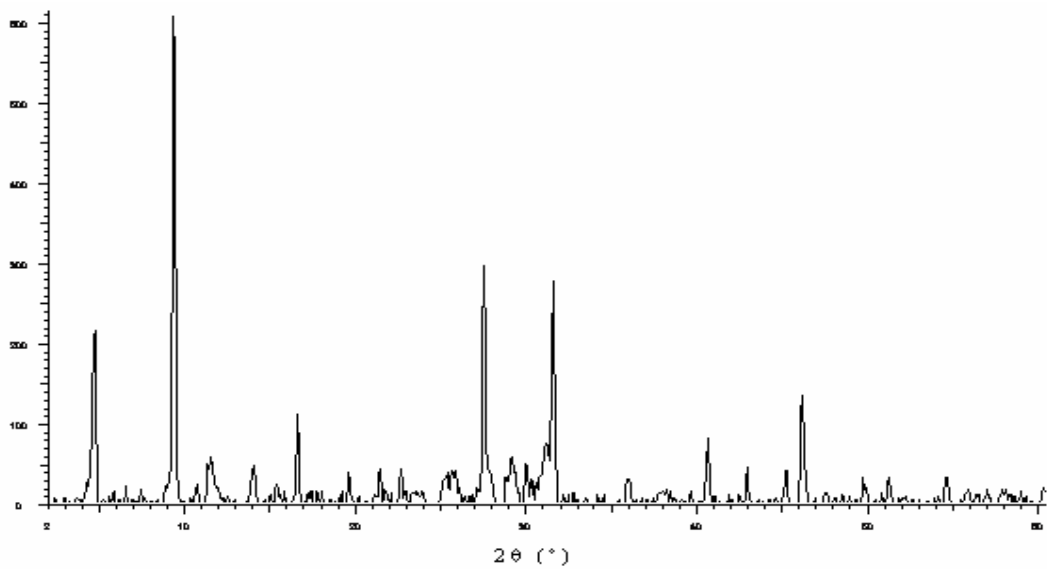
##### **IV-1-1- Synthèse de $K_4Nb_6O_{17}$**

La synthèse de l'hexaniobate de potassium  $K_4Nb_6O_{17}$  a été réalisée par chauffage à l'air de triniobate de potassium  $KNb_3O_8$  et du nitrate ou carbonate de potassium. Les réactifs pesés en quantités stœchiométriques sont mélangés et finement broyés dans un mortier en agate; Le mélange placé dans un creuset en platine, est chauffé à 600°C pendant 2 heures puis à 900°C pendant 3 heures.

Les pertes de masse sont soigneusement contrôlées durant la synthèse et correspondent bien à la décomposition des nitrates ou des carbonates de potassium.

##### **IV-1-2- Caractéristiques cristallographiques**

Le spectre de diffraction des rayons X du produit obtenu est identique à celui de la phase  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  décrite par M.Gasperin [6], l'examen du diffractogramme montre que la phase préparée sous forme d'une poudre blanche, est pure et bien cristallisée. L'indexation de cette phase a été faite dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace  $P2_1nb$ .



**Figure IV-1** : Diffractogramme de  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .

L'exploitation du spectre de diffraction aux rayons X (fig.IV-1) a conduit aux caractéristiques cristallographiques suivantes :

$$a=7.776 \text{ \AA} \quad b=37.58 \text{ \AA} \quad c=6.469 \text{ \AA}$$

Les paramètres de maille calculés sur le spectre de diffraction de rayons X sont en accord avec ceux déterminés par M.Gasperin [6].

$$a=7.782 \text{ \AA} \quad b=37.608 \text{ \AA} \quad c=6.462 \text{ \AA}$$

**Tableau IV-1 : Indexation de l'hexaniobate de potassium  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .**

<b>h k l</b>	<b>d<sub>obs.</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>	<b>Δd</b>
0 2 0	19.1717	18.7927	0,379
0 4 0	9.4848	9.3953	0,0895
0 3 1	5.7662	5.7484	0,0178
0 4 1	5.3508	5.3288	0,022
0 6 1	4.505	4.5003	0,0002
1 5 1	4.1505	4.1477	0,0028
0 0 2	3.2361	3.2349	0,0012
0 4 2	3.0527	3.0587	-0,006
1 1 2	2.9805	2.9774	0,0031
2 7 1	2.8302	2.8314	-0,0012
1 12 1	2.6452	2.6502	-0,005
2 10 1	2.4919	2.4934	-0,0015
0 4 3	2.0989	2.1020	-0,0031
0 8 3	1.9623	1.9600	0,0023
4 4 0	1.9041	1.9037	0,0004

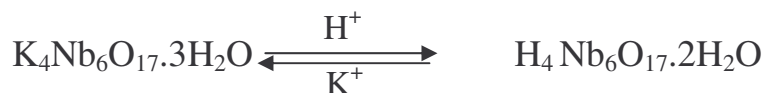
La recherche de nouveaux matériaux protoniques, nous conduit dans la deuxième partie de ce travail à étudier les propriétés d'échange cationique dans l'hexaniobate de potassium  $K_4Nb_6O_{17}$ .

#### IV-2- Les propriétés d'échange cationique dans le composé $K_4Nb_6O_{17}$

Les propriétés d'échange de l'hexaniobate de potassium ont été étudiées à température ambiante, en présence d'une solution acide.

##### IV-2-1-Mode opératoire

Environ 1gramme de produit est traité par 100 ml d'acide nitrique concentré. Le mélange est agité régulièrement pendant une semaine. Le produit solide obtenu est filtré sur creuset de porosité 4 puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du pH des eaux de lavages, le produit obtenu est séché à température ambiante. Il est ensuite soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique. La réaction d'échange peut être résumée comme suit :



##### IV-2-2- Analyse chimique :

Une analyse de la composition est effectuée par absorption atomique ; l'analyse s'effectue sur le solide et le filtrat ; la mise en solution des produits se fait par attaque acide ( $HNO_3 + HF$ ) à chaud.

Les résultats obtenus par absorption atomique révèlent l'absence des ions de potassium dans la phase obtenue après l'échange. Les pertes de masse par chauffage à  $900^\circ C$  (Tableau IV-2), mettent en évidence un échange total des ions  $K^+$  insérés entre les feuillets  $[Nb_6O_{17}]^{4-}$  et les ions  $H^+$  de la solution acide.

**Tableau IV-2:** Pertes de masse des composés synthétisés.

composition	$\Delta m\%$ théorique	$\Delta m\%$ au four	Nombre total de molécules d'eau
$K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$	5,19	4,58	2,64
$H_4 Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$	8,44	9,22	4,36

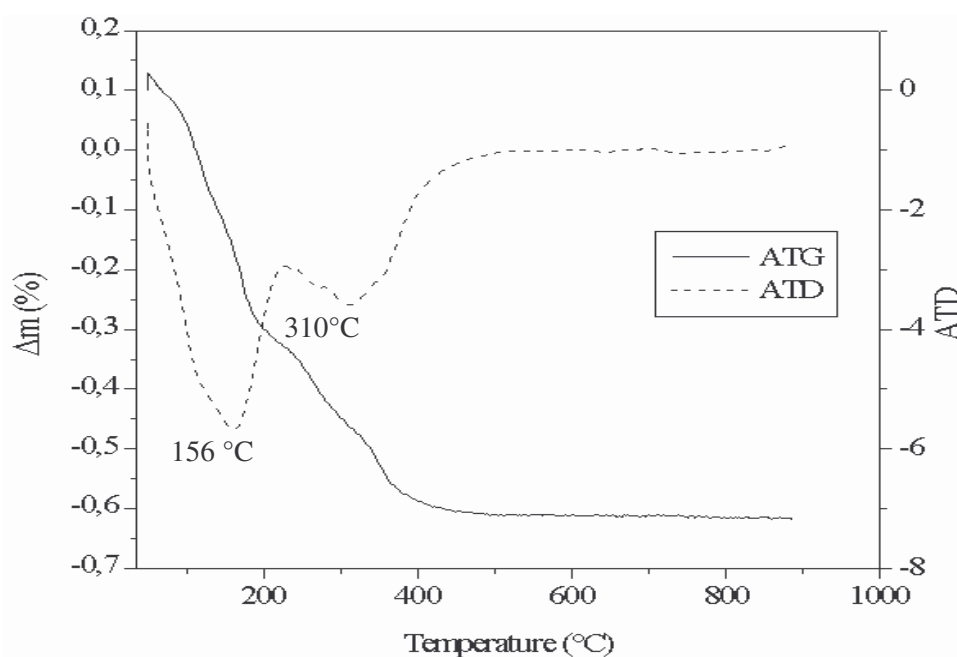
Il faut souligner que la synthèse de  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$  par échange ionique est très lente et nécessite une agitation continue pendant toute la durée de réaction qui est en moyenne d'une semaine.

Afin de déterminer la composition chimique ainsi que le degré d'hydratation de la phase obtenue après l'échange, une analyse thermogravimétrique a été effectuée à l'aide d'une microbalance TG-DTA 96-18 Setaram, permettant notamment de donner au composé obtenu la formule :  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$ .

#### IV-2-3- Analyse thermique :

La courbe thermogravimétrique de l'oxyde  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$  est reproduite sur la figure IV-3. La déshydratation se fait en deux étapes; la première étape correspond à la perte de deux molécules d'eau pour donner l'oxyde  $H_4Nb_6O_{17}$  sans destruction de la structure en feuillets. Cette première décomposition entre  $40^\circ C$  et  $200^\circ C$  est confirmée sur la courbe ATD par un pic endothermique dont le maximum pointe à  $156^\circ C$ . La deuxième perte de masse observée entre  $210^\circ C$  et  $400^\circ C$ , correspondrait au départ des protons sous forme de molécules d'eau. Cette transformation se traduit par un pic endothermique sur la courbe ATD dont le maxima est à  $310^\circ C$ .

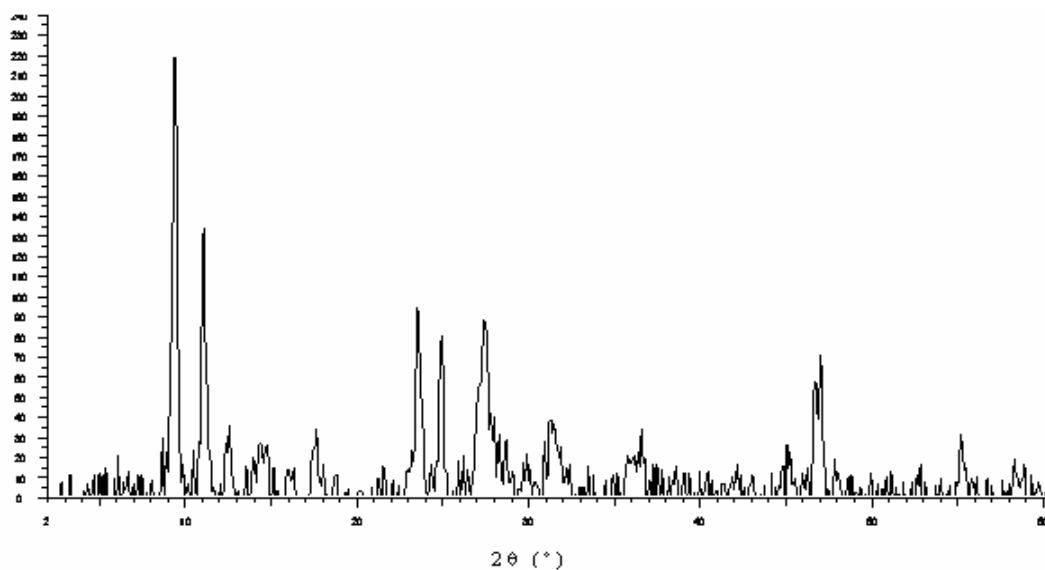
Les pertes de masses observées permettent d'écrire l'équation suivante :



**Figure IV-2:** Les courbes ATG et ATD de l'oxyde  $H_4 Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$ .

#### IV-2-4- Analyse radiocristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X sur chambre de Guinier de Wolf montre que le produit obtenu après échange est isotype au composé de départ  $K_4Nb_6O_{17}$ ; la structure en feuillets est donc conservée.



**Figure IV-3** : Diffractogramme de  $H_4Nb_6O_{17}.2H_2O$

L'indexation des spectres de diffraction (Fig. IV-3), le traitement des données et l'affinement des paramètres cristallins ont été effectués dans une maille orthorhombique dans le même groupe d'espace du précurseur à l'aide de programme Celref.

Les résultats radiocristallographiques obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV-3:** Caractéristiques cristallographiques

Compositions	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> .3H <sub>2</sub> O	7,77	37,58	6,46	1890,75
H <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> .2H <sub>2</sub> O	7,39	41,99	6,51	2018,64

Il ressort des résultats obtenus que les valeurs des paramètres **a** et **c**, caractéristiques de l'enchaînement des octaèdres NbO<sub>6</sub> formant la charpente structurale, varient très peu. Cependant, le paramètre **b**, qui dépend des distances interfoliaires, augmente lors du passage de K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> au composé protonique correspondant. En effet la grande valeur du paramètre **b**, observée pour H<sup>+</sup> sous forme hydraté par rapport à celle de K<sup>+</sup>, est en accord avec la taille des ions.

#### IV-2-4- Mesures de densité

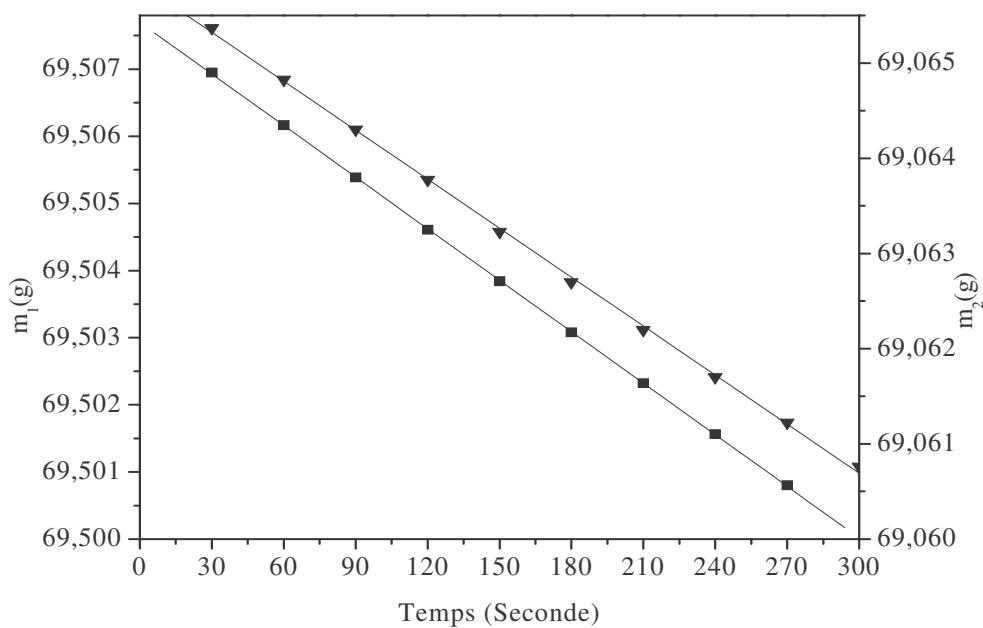
Les mesures de densité des produits  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  et  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$  ont été effectuées par pycnométrie à 25°C dans le tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ .

Dans le but de s'assurer de la pureté des phases synthétisées, plusieurs essais ont été réalisés pour les deux composés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

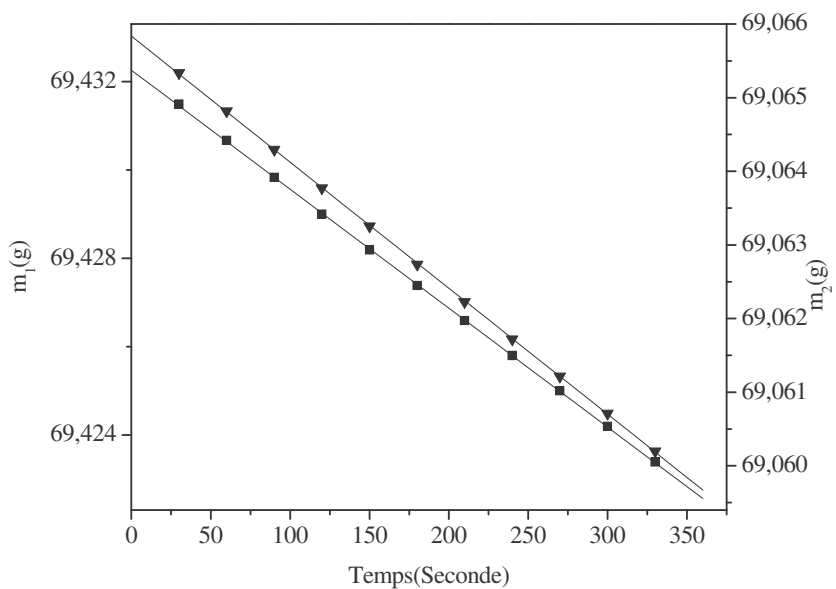
**Tableau IV-4:** Mesure de densité par pycnométrie.

Composition	Densité calculée	Densité mesurée	$\Delta d$	Z
$K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$	3,64	3,66	0,02	4
$H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$	2,86	2,90	0,04	4

Les densités mesurées par pycnométrie sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse de la présence de 4 motifs par maille élémentaire.



**Figure IV-4** : Mesure de densité de  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .



**Figure IV-5** : Mesure de densité de  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$ .

## Conclusion :

Au cours de cette étude, nous avons mis au point la synthèse et la caractérisation par diffraction des rayons X, de l'oxyde lamellaire  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .

A partir de l'oxyde  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  obtenu par synthèse directe, il a été possible, par chimie douce, de préparer par échange protonique l'acide  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$ .

Les produits obtenus se présentent sous forme d'une poudre blanche et cristallisent dans le système orthorhombique. La variation du paramètre **b** de l'oxyde protonique obtenu a été mise en évidence.

L'étude de la décomposition thermique du produit  $H_4Nb_6O_{17} \cdot 2H_2O$ , obtenu après échange conduit, sans destruction de la structure, à la formation de l'anhydre  $H_4Nb_6O_{17}$ .

# ***CONCLUSION GENERALE***

## Conclusion générale

Ce travail met en relief l'intérêt de la méthode de préparation de nouvelles phases par échange cationique, en présence d'une solution aqueuse, conduisant à des compositions isostructurales inaccessibles par la synthèse directe.

Dans un premier temps, en présence d'une solution alcaline, nous avons préparé, par chimie douce, une nouvelle série de composés protoniques de formule  $\text{Ag}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  avec  $0 \leq x \leq 1$ .

Les phases obtenues se présentent sous forme d'une poudre blanche bien cristallisée. Ces phases conservent la symétrie orthorhombique, ainsi que la structure en feuillets, ce qui a permis l'indexation des raies par isotypie avec l'acide niobique  $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ . Les paramètres cristallins ont été déterminés et affinés. La variation du volume en fonction de taux d'échange a été relevée.

L'ensemble des résultats obtenus par La DRX, l'ATG et la mesure de densité par pycnométrie confirment la formule des composés synthétisés  $\text{Ag}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$  pour  $x = 0, 25 ; 0, 50 ; 0, 75$  et 1.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons procédé à la préparation de l'hexaniobate de potassium  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  par réaction chimique à l'état solide.

L'étude des propriétés d'échange cationique dans l'oxyde lamellaire  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , en milieu acide, a permis de mettre en évidence une phase protonique de formule  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ . Les phases obtenues possèdent la structure en feuillets et cristallisent dans une maille orthorhombique par isotypie avec la phase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  décrite par Gasperin.

La présence des éléments alcalins entre les feuillets qui permet la stabilité de la structure, laisse espérer des propriétés photocatalytiques intéressantes et ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de l'industrie et plus particulièrement dans celui de la protection de l'environnement.

Ce travail sera complété par l'étude des propriétés de conduction ionique et des propriétés photocatalytiques.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## Références bibliographiques

- [1] A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2115 (1955).
- [2] Nassau, Sheiver, Bernstein, L. *Electrochem. Soc.*, 116, 348 (1969).
- [3] M. Gasperin, *Acta Cryst.*, B38, 2024 (1982)
- [4] M. Hervieu, B. Raveau. *J. Solid. State Chem.*, 32, 161 (1980).
- [5] M. Hervieu, H. Rebbah, G. Desgardin, B. Raveau. *J. Solid. State Chem.* 35, 200 (1980).
- [6] M. Gasperin, *Acta Cryst.*, 33, 83 (1982).
- [7] Nassau, Sheiver, Bernstein, L. *Electrochem. Soc.*, 116, 348 (1969).
- [8] R. Abe, S. Ikeda, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Thin Solid films.*, 343, 156 (1999).
- [9] T. Nakato, Y. Sugahara, K. Kuroda, C. Kato, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 233, 169 (1991).
- [10] S.P. Mishra, V.K. Singh, D. Tiwari, *Appl. Radiat. Isot.* 49, 1467 (1998).
- [11] H. Rebbah, G. Desgardin, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1125 (1979).
- [12] H. Rebbah, G. Desgardin, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 16, 149 (1981).
- [13] R. Nedjar, M.M. Borel, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 20, 1291 (1985).
- [14] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 40, 585 (1990).
- [15] R. Abe, J.N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Micropor. Structure of Thin Film*, 5, 229 (1998)
- [16] Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, 151, 177 (2002).
- [17] X. Guo, W. Hou, G. Bao, Q. Yan, *Solid State Ionics*, 177, 1293 (2006).
- [18] J. Gopalakrishnan, V. Bhat, *Mat. Res. Bull.*, 22, 413 (1987).
- [19] L. Magalhaes Nunes, A. Gouveia de Souza, R. Fernandes de Farias, *Alloys Compds.*, 319, 94 (2001).
- [20] K. Domen, Y. Ebina, S. Ikeda, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Maruya, *Catal. Today*, 28, 167 (1996).
- [21] R. Nedjar, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid. State Chem.*, 71, 451 (1987).
- [22] A. Grandin, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid. State Chem.*, 60, 366 (1985).
- [23] T. Nakato, K. Ito, K. Kuroda, C. Kato, *Microporous Mater.*, 1, 283 (1993).
- [24] R.F. de Farias, *J. Inorg. Mater.*, 3, 931 (2001).
- [25] M.J. McKelvy, R. Sharma, A.V.G. Chizmeshya, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 67, 888 (2006).

- [26] A.L. Shimguhara, M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino, J. Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 295, 123 (2007).
- [27] K. Sayama, K. Yase, H. Arakawa, K. Oniski, J. Photochem. Photobiol., 114, 125 (1998).
- [28] H. Kato, A. Kudo, J. Photochem. Photobiol., 145, 129 (2001).
- [29] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 166, 115 (2004).
- [30] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V.Rives, M. Pillinger, A.A. Valente, J. Catal., 244, 230 (2006).
- [31] G. Zhang, X. Zou, J. Gong, F. He, H. Zhang, S. Ouyang, H. Liu, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, J. Mol. Catal. A: Chem., 255, 109 (2006).
- [32] G. Zhang, F. He, X. Zou, J. Gong, H. Tu, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, J. Alloys Compds., 427, 82 (2007).
- [33] G. Blasse, J. Solid. State Chem., 31, 127 (1980).
- [34] A. Kudo, E. Kaneko, Micropor. Mesopor. Mater., 21, 615 (1998).
- [35] G. Blasse, F. van Tol, Solid State Commun., 95, 465 (1995).
- [36] H. Rebbah, These de Doctorat és-Sciences Physiques, Université de Caen (1981).
- [37] D. Talantikite, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (1992).
- [38] A. Grandin, M.M. Borel, B. Raveau, J. Solid State Chem., 60, 366 (1985).
- [39] A. Grandin, M.M. Borel, M. Hervieu, B. Raveau, J. Solid. State Chem., 68, 374 (1987).
- [40] R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, Mat. Res. Bull., 23, 497 (1988).
- [41] A. Grandin, Thèse d'état, Cean(1987).
- [42] N. Belmokhtar, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (2008).
- [43] M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino, Mat. Res. Bull., 39, 1729 (2004).
- [44] U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tamoto, M. Koinuma, M. Machida, K. Izawa, J. Solid.State Chem., 179, 33 (2006).
- [45] L. Gao, Q. Wang, S. Peng, J. Shi, Biomaterials, 26, 5267 (2005).
- [46] K. Sayama, H. Arakawa, K. Domen, J. Catal. Today., 28, 175(1996).
- [47] K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, J. Phys. Chem., 95, 1345(1991).
- [48] K. Tanabe, Catal. Today 78, 65(2003).

- [49] G. Zhang, J. Gong, X. Zou, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, *J. Chemical Engineering*, 123, 59 (2006).
- [50] H. Hayashi, A. Ueda, Y. Hakuta, *J. Supercritical Fluids*, Article in press (2007).
- [51] S. Tawkaew, S. Yin, T. Sato, *J. Inorganic Materials.*, 3, 855(2001).
- [52] Q. Wei, T. Nakato, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 84 (2006).
- [53] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J. N. Kondo, K. Maruya, K. Domen, *Microporous. Mater.*, 9, 253 (1997).
- [54] G. Zhang, F. He, X. Zou, J. Gong, H. Zhang, *J. Physics and Chemistry of Solids*, Article in press (2007).
- [55] S. Tawkaew, S. Yin, T. Sato, *J. Inorganic Materials.*, 3, 855(2001).
- [56] G. Blasse, *J. Solid. State Chem.*, 31, 127 (1980).
- [57] G. Blasse, F. van Tol, *Solid State Commun.*, 95, 465 (1995).
- [58] V.R.L. Constantino, M. A. Bizeto, H.F. Brito, *J. Alloys Compds.*, 278, 142 (1998).
- [59] M. A. Bizeto, V.R.L. Constantino, H.F. Brito, *J. Alloys Compds.*, 311, 159 (2000).
- [60] A. Furube, T. Shiozawaa, A. Ishikawaa, A. Wadaa, C. Hirosea, K. Domena, *Chemical Physics*, 285, 31 (2002).
- [61] K. Yao, S. Nishimura, T. Ma, K. Okamoto, K. Inoue, E. Abe, H. Tateyama, A. Yamagishi, *J. Electroanalytical Chem.*, 510, 144 (2001).
- [62] M. Koinuma, H. Seki, Y. Matsumoto, *J. Electroanalytical Chem.*, 531, 81 (2002).
- [63] K. Yao, S. Nishimura, T. Ma, K. Okamoto, K. Inoue, E. Abe, H. Tateyama, A. Yamagishi, *J. Electroanalytical Chem.*, 510, 144 (2001).
- [64] J.S. de Andrade, A.G. Pinheiro, I.F. Vasconcelos, M.A.B. de Arau, M.A. Valente, *J. Phys. Chem. Sol.*, 61,899 (2000).
- [65] G.G. Bentini, M. Bianconi, A. Cerutti, M. Chiarini, G. Pennestri, C. Sada, N. Argiolas, M. Bazzan, P. Mazzoldi, R. Guzzi, *Nucl. Inst and Meth Phys Res.*, B240 174(2005).
- [66] A. Le Bail, *Laligant at A. Jouanneaux. Mat; Sci Forum*, 378, 47 (2001).
- [67] Altermatt and Brown in *Acta Cryst. A34*, 125 (1987).
- [68] R. Nedjar, *Thèse d'état, Caen* (1987).
- [69] N. Belmokhtar, R. Nedjar, H. Rebbah, *Proceeding World Renewable Energy Congress (WRECX) Editor A. Sayigh*, 1270-1272 (2008).
- [70] W. Ouagui, R. Nedjar, H. Rebbah, *Proceeding World Renewable Energy Congress (WRECX) Editor A. Sayigh*, 1273-1276 (2008).

# *ANNEXE*

Indexation KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

<b>h k l</b>	<b>2θ<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>
0 2 0	8.357	10.5800	10.5800
1 2 0	12.989	6.8156	6.8121
0 4 0	16.716	5.3035	5.2900
1 4 0	19.490	4.5544	4.5478
2 0 0	19.924	4.4562	4.4515
2 2 0	21.612	4.1118	4.1031
0 1 1	23.734	3.7488	3.7392
0 6 0	25.238	3.5287	3.5267
1 1 1	25.857	3.4456	3.4475
2 4 0	26.091	3.4152	3.4060
0 3 1	26.592	3.3520	3.3447
1 6 0	27.127	3.2871	3.2788
1 3 1	28.447	3.1375	3.1310
3 2 0	31.305	2.8573	2.8574
0 5 1	31.639	2.8279	2.8270
2 6 0	32.391	2.7639	2.7643
1 5 1	33.243	2.6950	2.6944
2 3 1	33.510	2.6741	2.6740
0 8 0	33.894	2.6447	2.6450
3 4 0	34.663	2.5878	2.5882
1 8 0	35.399	2.5356	2.5355
2 5 1	37.705	2.3857	2.3864
0 7 1	38.039	2.3655	2.3654
3 1 1	38.741	2.3243	2.3245
1 7 1	39.409	2.2864	2.2861
2 8 0	39.627	2.2743	2.2739
3 6 0	39.694	2.2706	2.2707
4 0 0	40.529	2.2258	2.2258
3 3 1	40.646	2.2196	2.2198
4 2 0	41.465	2.1777	2.1781
0 10 0	42.735	2.1158	2.1160
2 7 1	43.320	2.0886	2.0888
1 10 0	43.988	2.0584	2.0587
4 4 0	44.122	2.0525	2.0516
3 5 1	44.256	2.0466	2.0469
0 9 1	45.375	1.9987	1.9992
3 8 0	45.960	1.9746	1.9746
1 9 1	46.562	1.9505	1.9506
4 1 1	47.584	1.9123	1.9126
2 10 0	47.581	1.9110	1.9111
0 0 2	47.882	1.8997	1.8995
4 6 0	48.350	1.8824	1.8822
0 2 2	48.701	1.8697	1.8696
4 3 1	49.169	1.8530	1.8530
3 7 1	49.252	1.8500	1.8497
2 4 2	55.385	1.6588	1.6590

Indexation H<sub>3</sub>ONb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

<b>h k l</b>	<b>2θ<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>
0 2 0	7.869	11.2350	11.2350
1 1 0	10.402	8.5041	8.5005
1 2 0	12.454	7.1072	7.1101
1 3 0	15.262	5.8053	5.8042
0 4 0	15.780	5.6159	5.6175
1 4 0	18.520	4.7907	4.7920
2 0 0	19.339	4.5897	4.5919
2 1 0	19.740	4.4973	4.4985
2 2 0	20.890	4.2523	4.2503
1 5 0	22.013	4.0378	4.0366
2 3 0	22.715	3.9146	3.9145
0 6 0	23.975	3.7461	3.7450
0 1 1	23.901	3.7230	3.7228
2 4 0	25.054	3.5542	3.5551
1 0 1	25.506	3.4922	3.4915
1 6 0	25.690	3.4676	3.4677
1 1 1	25.823	3.4501	3.4501
0 3 1	26.441	3.3708	3.3710
1 2 1	26.742	3.3335	3.3342
2 5 0	26.776	3.3294	3.2117
1 3 1	28.196	3.1649	3.1646
3 1 0	29.450	3.0329	3.0330
1 7 0	29.483	3.0296	3.0302
1 4 1	30.135	2.9655	2.9654
3 2 0	30.268	2.9528	2.9533
2 6 0	30.803	2.9027	2.9021
2 1 1	30.920	2.8920	2.8917
0 5 1	30.937	2.8904	2.8905
3 3 0	31.572	2.8337	2.8335
2 2 1	31.706	2.8221	2.8225
0 8 0	31.856	2.8091	2.8088
1 5 1	32.474	2.7570	2.7572
3 4 0	33.343	2.6871	2.6879
1 8 0	33.360	2.6858	2.6859
2 7 0	34.079	2.6308	2.6308
2 4 1	34.663	2.5878	2.5881
1 6 1	35.131	2.5544	2.5538
3 5 0	35.482	2.5299	2.5299
2 5 1	36.736	2.4464	2.4462
0 7 1	36.752	2.4453	2.4454
3 6 0	37.956	2.3705	2.3700
3 1 1	38.056	2.3645	2.3644
1 7 1	38.080	2.3631	2.3631
3 8 0	43.737	2.0697	2.0695
1 10 1	48.149	1.8898	1.8895

*Tableau A1* : Indexation  $\text{Ag}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8$

<b>h k l</b>	<b>2<math>\theta</math><sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>
0 2 0	7.7906	10.6722	10.6908
1 2 0	12.3831	6.7222	6.7060
0 4 0	15.6860	5.3129	5.3455
1 4 0	18.4286	4.5278	4.5412
2 4 0	24.9691	3.3538	3.3528
0 3 1	26.8288	3.1252	3.1259
0 7 1	36.7524	2.2998	2.2951
3 6 0	37.8904	2.2331	2.2352
4 6 0	46.2746	1.8451	1.8425
0 12 0	47.9927	1.7828	1.7818
4 8 0	51.2539	1.6763	1.6764
2 0 2	53.4195	1.6130	1.6125
5 3 1	57.4737	1.5080	1.5083
3 11 1	59.5445	1.4101	1.4606
3 4 2	60.8277	1.3421	1.4329

**Tableau A2 :** Indexation  $\text{Ag}_{0,50}(\text{H}_3\text{O})_{0,50}\text{Nb}_3\text{O}_8$

<b>h k l</b>	<b><math>2\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>d_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>d_{\text{cal}}</math></b>
0 2 0	7.8038	11.3284	11.3328
1 2 0	12.3931	7.1420	7.1163
0 1 1	24.3718	3.6521	3.6448
2 4 0	24.9997	3.5617	3.5581
0 3 1	26.8611	3.3190	3.3177
2 3 1	33.3309	2.6881	2.6853
0 7 1	36.9612	2.4320	2.4345
3 6 0	37.8924	2.3744	2.3721
3 8 0	43.6759	2.0724	2.0751
2 9 1	47.9852	1.8959	1.8937
0 0 2	49.4029	1.8447	1.8465
3 10 0	50.1980	1.8174	1.8187
4 8 0	51.3970	1.7778	1.7791
3 9 1	53.3887	1.7160	1.7184
0 13 1	58.5807	1.5757	1.5765
3 11 1	59.6061	1.5510	1.5494
3 4 2	60.8991	1.5212	1.5213
2 8 2	63.4322	1.4664	1.4653
5 10 0	65.6163	1.4228	1.4232
6 3 1	67.6796	1.3843	1.3849
3 15 1	74.6759	1.2710	1.2710
0 17 1	75.8382	1.2544	1.2539
6 11 1	83.0360	1.1630	1.1629
3 1 3	85.1144	1.1398	1.1400
5 10 2	86.2912	1.1273	1.1272
8 4 0	86.9192	1.1208	1.1204
1 16 2	87.4471	1.1153	1.1155

**Tableau A3** : Indexation  $\text{Ag}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{Nb}_3\text{O}_8$

<b>h k l</b>	<b>2<math>\theta</math><sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>
0 2 0	7.8143	11.3051	11.2720
1 2 0	12.3969	7.1342	7.1107
0 4 0	15.7623	5.6179	5.6360
1 4 0	18.4485	4.8055	4.8009
2 4 0	25.0133	3.5571	3.5550
1 6 0	25.6821	3.4660	3.4765
0 3 1	26.8904	3.3129	3.3230
0 8 1	31.7088	2.8196	2.8180
3 8 0	33.3175	2.6870	2.6858
3 4 0	36.8646	2.4362	2.4307
0 7 1	37.9071	2.3716	2.3703
3 6 0	43.6604	2.0715	2.0713
3 8 0	44.7280	2.0245	2.0239
1 9 1	49.3916	1.8437	1.8404
1 12 0	50.1893	1.8163	1.8140
3 10 0	53.3817	1.7149	1.7165
3 9 1	53.9236	1.6989	1.6979
2 2 2	59.7574	1.5463	1.5466
3 11 1	60.8390	1.5213	1.5192
2 14 0	63.3770	1.4664	1.4666
2 8 2	64.6679	1.4402	1.4405
4 0 2	65.3338	1.4271	1.4186
4 2 2	69.7725	1.3468	1.3468
2 16 0	74.0286	1.2795	1.2795
0 18 0	75.8946	1.2526	1.2525
1 18 0	76.7311	1.2411	1.2409
1 14 2	79.4540	1.2052	1.2048
7 8 0	80.79992	1.1885	1.1874
6 0 2	81.5593	1.1794	1.1794

**Tableau A4** : Indexation  $\text{AgNb}_3\text{O}_8$

<b>h k l</b>	<b><math>2\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>d_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>d_{\text{cal}}</math></b>
020	17.4277	5.0884	5.0699
120	20.1654	4.4035	4.3867
210	22.2268	3.9994	4.0165
011	25.0123	3.5901	3.5464
220	26.9126	3.3127	3.3120
130	28.2221	3.1620	3.1528
320	35.5276	2.5267	2.5279
140	36.9240	2.4344	2.4348
330	40.8588	2.2085	2.2080
041	42.9104	2.1076	2.1063
050	44.7728	2.0241	2.0280
150	45.9748	1.9740	1.9756
244	47.9812	1.8960	1.8978
122	52.6779	1.7375	1.7379
212	53.5301	1.7118	1.7122
060	54.3265	1.6886	1.6900
260	58.5729	1.5759	1.5764
351	60.7844	1.5238	1.5241
070	64.2468	1.44498	1.4486
332	64.9637	1.4355	1.4370
270	68.1925	1.3752	1.3751
342	69.9205	1.3453	1.3455
252	71.4337	1.3205	1.3193
180	75.8355	1.2545	1.2544

Indexation  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$

<b>h k l</b>	<b>2<math>\theta</math><sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>
0 2 0	4.6093	19.1717	18.7927
0 4 0	9.3237	9.4848	9.3953
0 3 1	15.3655	5.7662	5.7484
0 4 1	16.5672	5.3508	5.3288
0 6 1	19.7263	4.505	4.5003
1 5 1	21.4078	4.1505	4.1477
0 0 2	27.5630	3.2361	3.2349
0 4 2	29.2551	3.0527	3.0587
1 1 2	29.9803	2.9805	2.9774
2 7 1	31.6122	2.8302	2.8314
1 12 1	33.8872	2.6452	2.6502
2 10 1	36.0405	2.4919	2.4934
0 4 3	43.0966	2.0989	2.1020
0 8 3	46.2641	1.9623	1.9600
4 4 0	47.7639	1.9041	1.9037

Indexation  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<b>h k l</b>	<b>2<math>\theta</math><sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>cal</sub></b>
0 4 0	8.4207	10.4997	10.4972
0 4 1	15.9329	5.5623	5.5316
1 6 0	17.4793	5.0736	5.0834
0 6 1	18.5631	4.7797	4.7657
1 3 1	19.1663	4.6307	4.6130
1 8 0	20.6825	4.2944	4.2804
1 6 1	22.2057	4.0032	4.0062
1 7 1	23.5454	3.7784	3.7883
1 8 1	24.8406	3.5842	3.5762
1 9 1	26.4166	3.3738	3.3743
0 0 2	27.3921	3.2559	3.2542
2 2 1	28.0918	3.1763	3.1784
0 4 2	28.7349	3.1067	3.1083
2 6 1	30.5255	2.9284	2.9218
1 12 1	31.4475	2.8446	2.8448
0 15 1	34.9417	2.5678	2.5715
3 2 0	36.6423	2.4524	2.4488
3 4 0	37.4673	2.4003	2.4002
2 5 2	38.4699	2.3400	2.3458
3 4 1	40.0195	2.2529	2.2520
3 7 1	41.9988	2.1512	2.1522
0 4 3	42.5569	2.1243	2.1246
1 0 3	43.4456	2.0828	2.0818
1 3 3	43.9608	2.0596	2.0591
1 6 3	45.4811	1.9943	1.9953